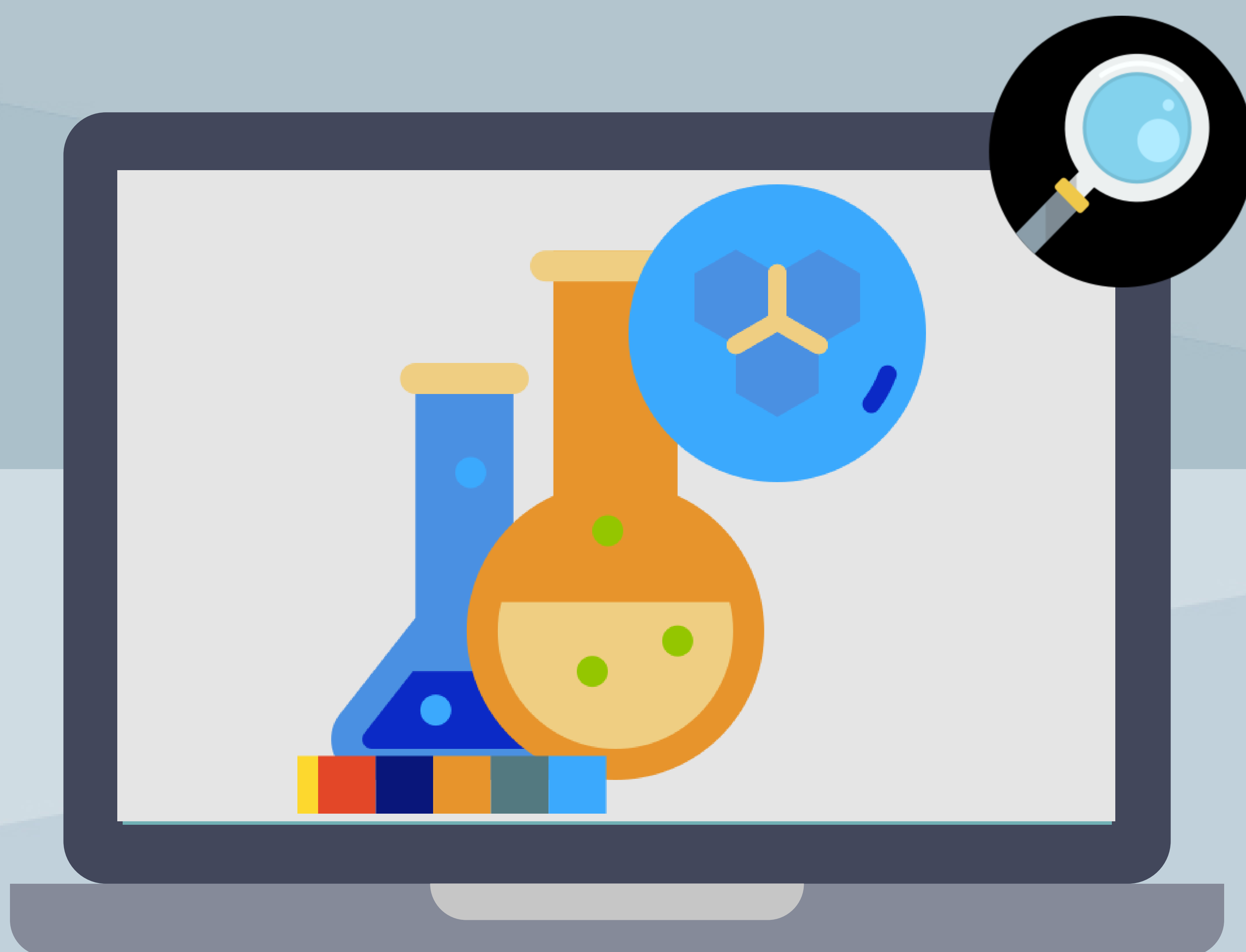




UNIVERSIDAD
DE BURGOS

INFOGRAFÍAS DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS



ÍNDICE

Reacciones homolíticas y heterolíticas.....	1
Reacciones exergónicas y endergónicas.....	2
Velocidad de reacción y energía de activación.....	3
Reacciones en una o varias etapas.....	4
¿Qué dice el postulado de Hammond?.....	5
¿Qué es el control termodinámico y el control cinético?.....	6
Tipos de reacciones orgánicas.....	7
Especies intermedias.....	8
Formación de un ion carbenio.....	9
Iones carbenio: estructura y formación.....	10
Iones carbenio: estabilidad.....	11
¿Qué es la hiperconjugación?.....	12
Carbaniones: estructura, formación y estabilidad.....	13
Radicales libres: estructura y formación.....	14
Radicales libres: estabilidad.....	15
Carbenos: estructura y formación.....	16

REACCIONES HOMOLÍTICAS Y HETEROLÍTICAS



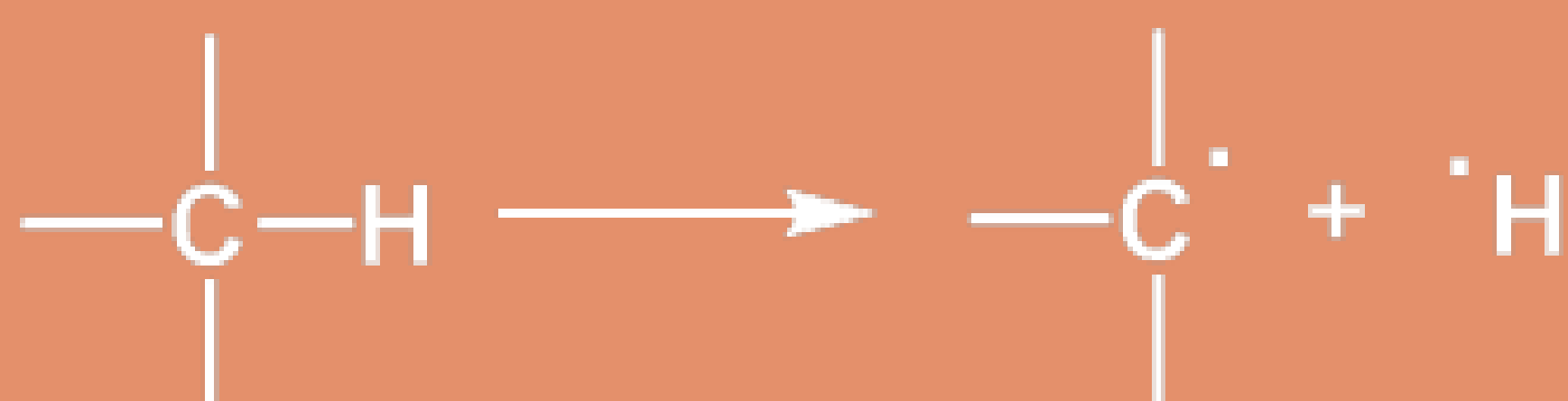
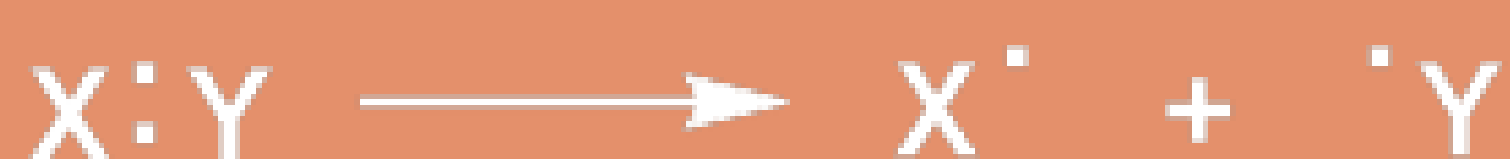
A

REACCIONES HOMOLÍTICAS

Transcurren mediante fisión homolítica de enlaces y copulación de radicales

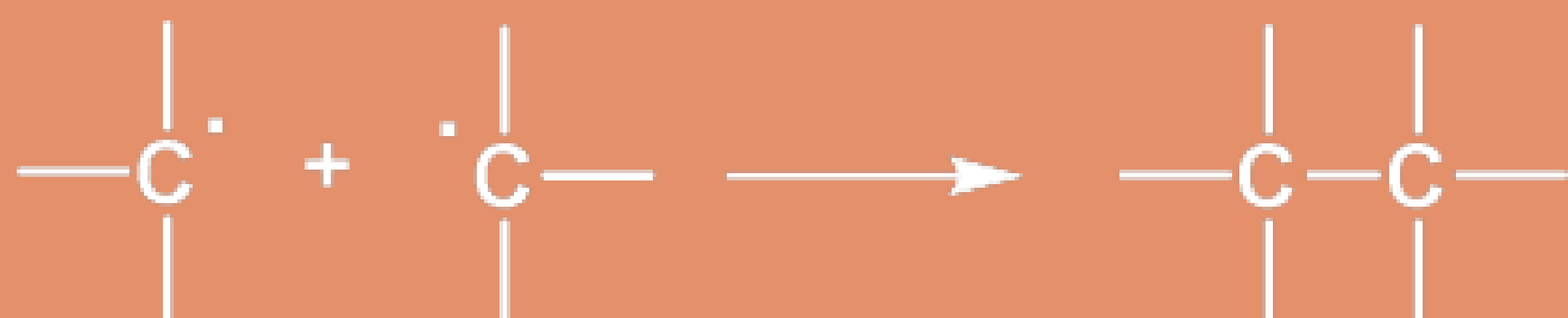
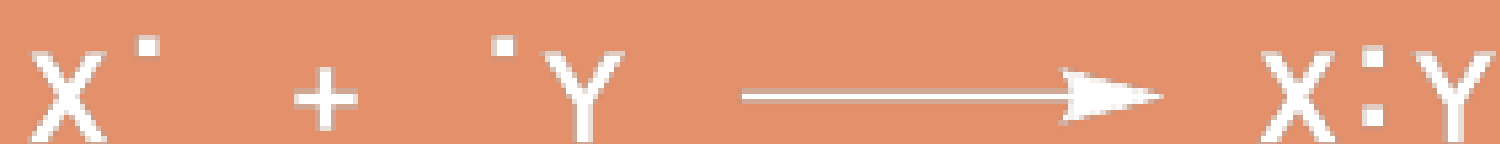
- Ruptura o fisión homolítica

Es una ruptura simétrica y genera radicales libres



- Formación de enlaces por compartición

Es un proceso de copulación de radicales libres



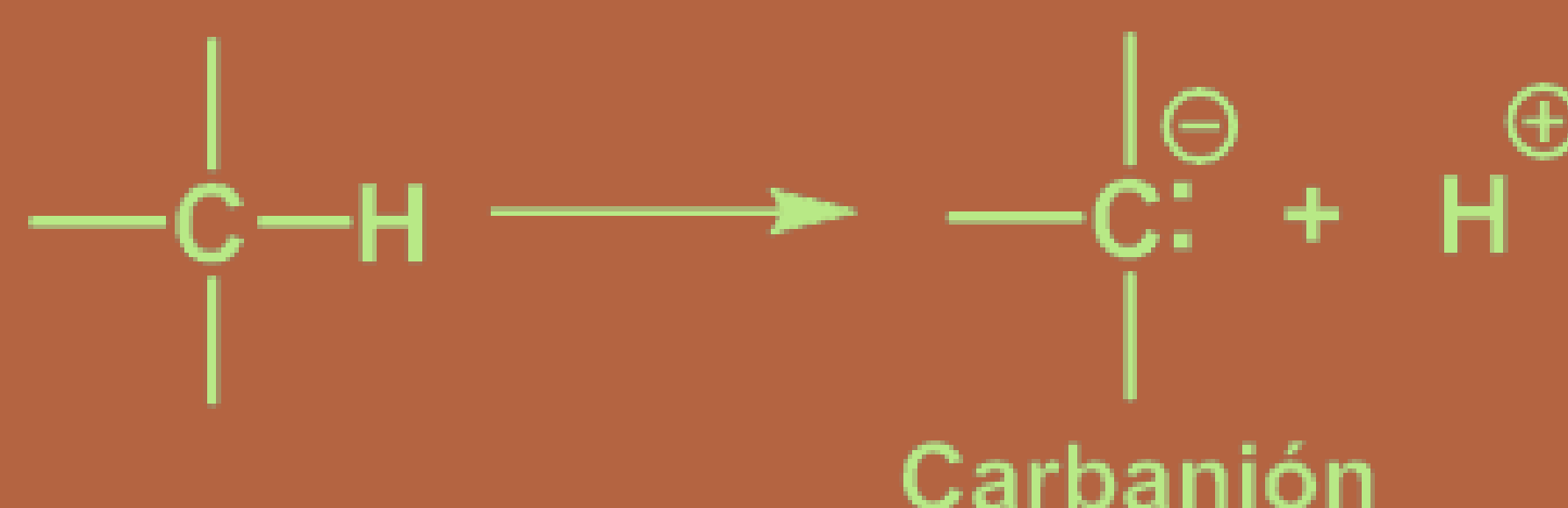
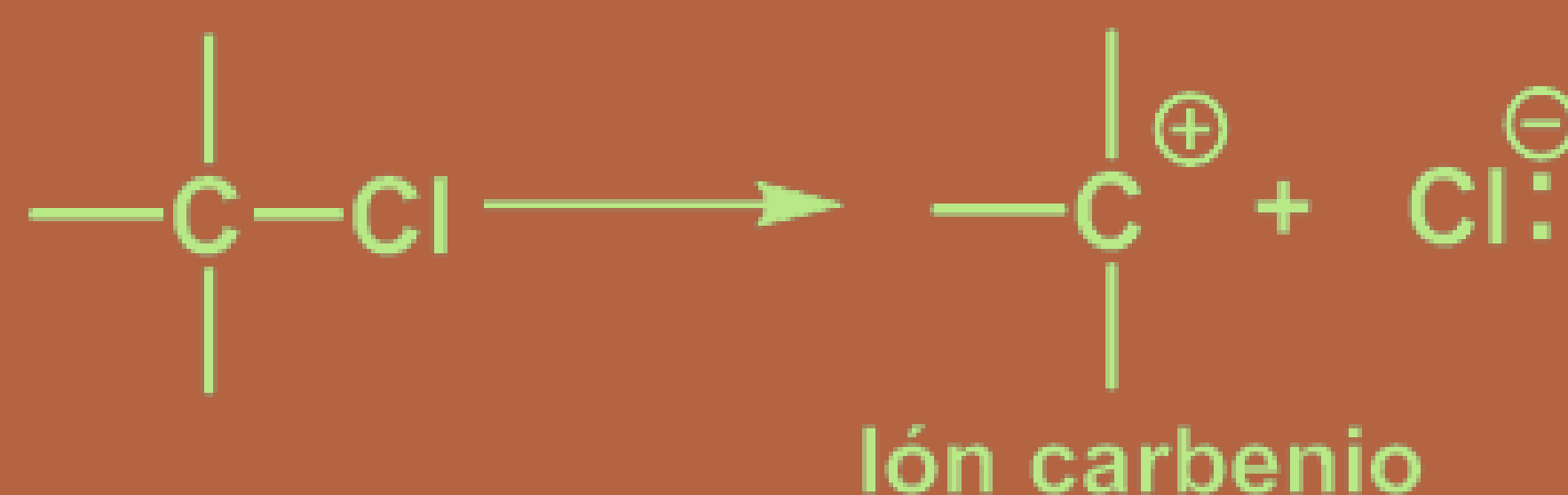
B

REACCIONES HETEROLÍTICAS

Transcurren mediante fisión heterolítica de enlaces y formación de los nuevos por coordinación

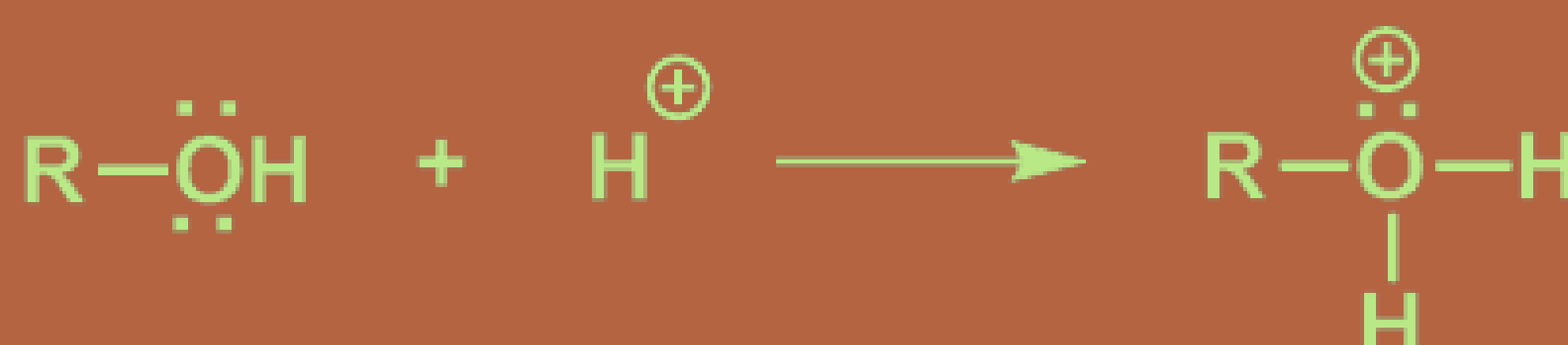
- Ruptura o fisión heterolítica

Es una ruptura asimétrica y genera iones (aniones y cationes)



- Formación de enlaces por coordinación

Es una aportación asimétrica del par electrónico de enlace

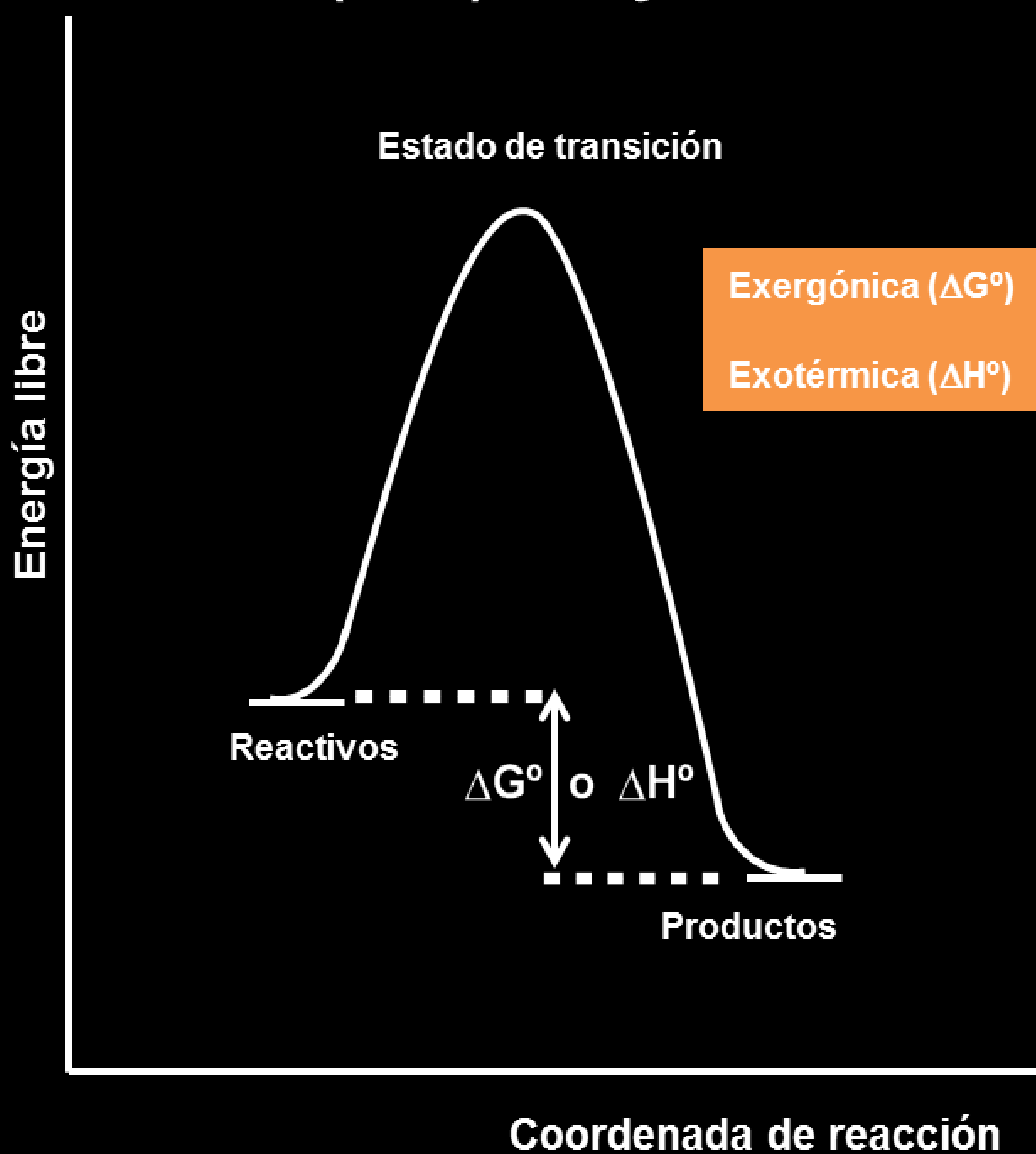


REACCIONES EXERGÓNICAS Y ENDERGÓNICAS



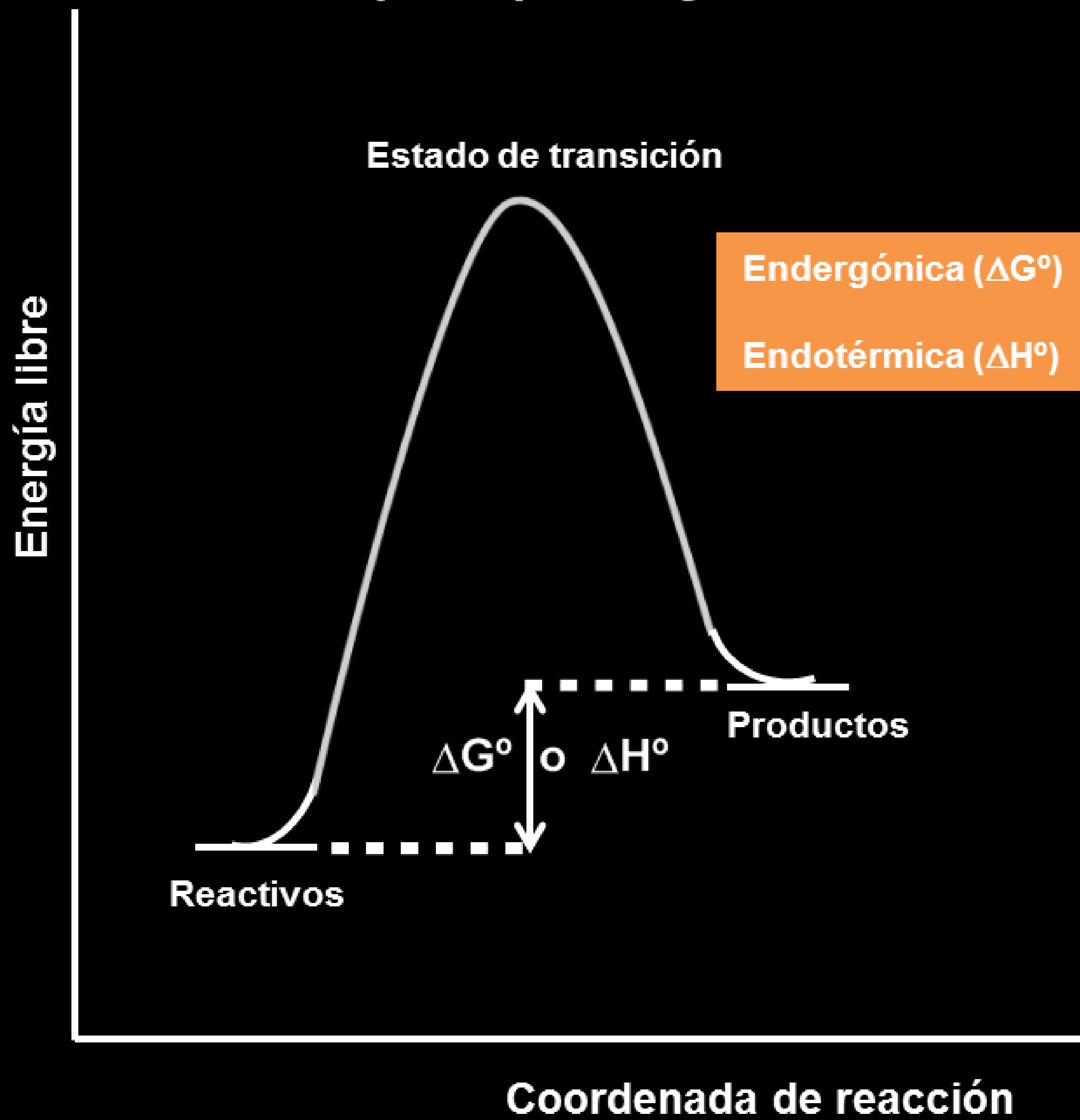
REACCIÓN EXERGÓNICA (EXOTÉRMICA):
Los productos son más estables que los reactivos

$$\Delta G^{\circ} (\Delta H^{\circ}) < 0 \text{ y } K > 1$$

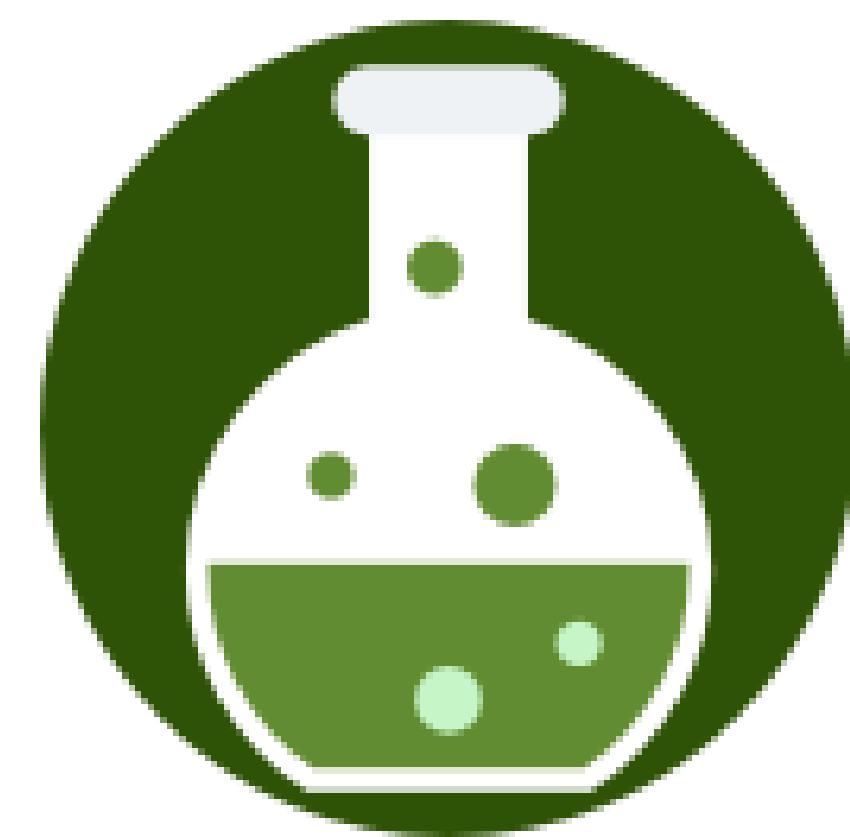


REACCIÓN ENDERGÓNICA (ENDOTÉRMICA):
Los productos son menos estables que los reactivos

$$\Delta G^{\circ} (\Delta H^{\circ}) > 0 \text{ y } K < 1$$



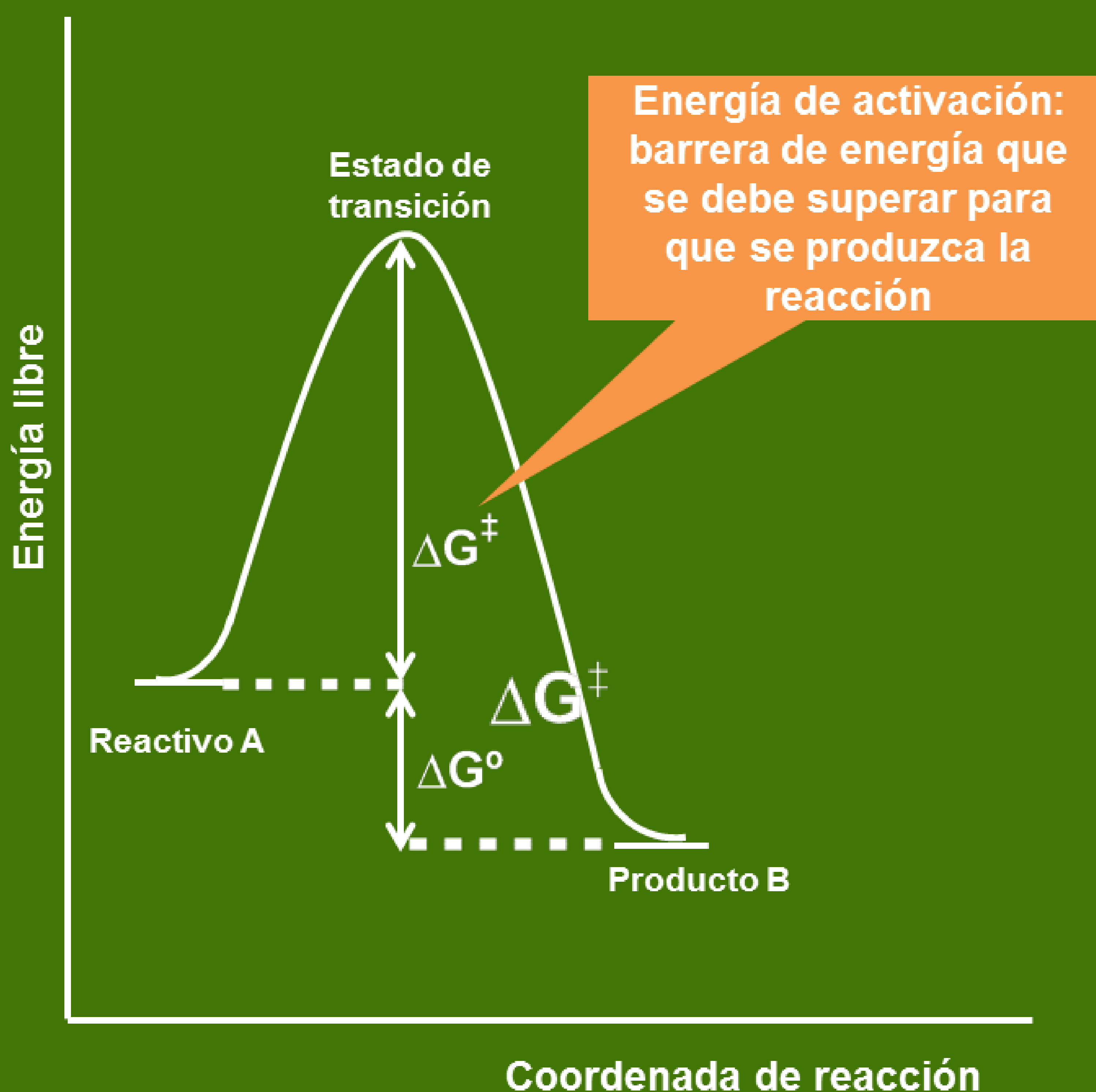
VELOCIDAD DE REACCIÓN Y ENERGÍA DE ACTIVACIÓN



Para que una reacción química tenga lugar es condición necesaria, pero no suficiente, que su energía libre de Gibbs sea menor de cero, $\Delta G^{\circ} < 0$.

La otra condición que también deberá cumplirse es que su velocidad de reacción sea suficientemente grande.

La velocidad de reacción está relacionada con la energía de activación $\Delta G^{\ddagger}$



Un valor bajo de $\Delta G^{\ddagger}$ corresponderá normalmente a una reacción rápida, y valor alto de $\Delta G^{\ddagger}$ a una reacción lenta.

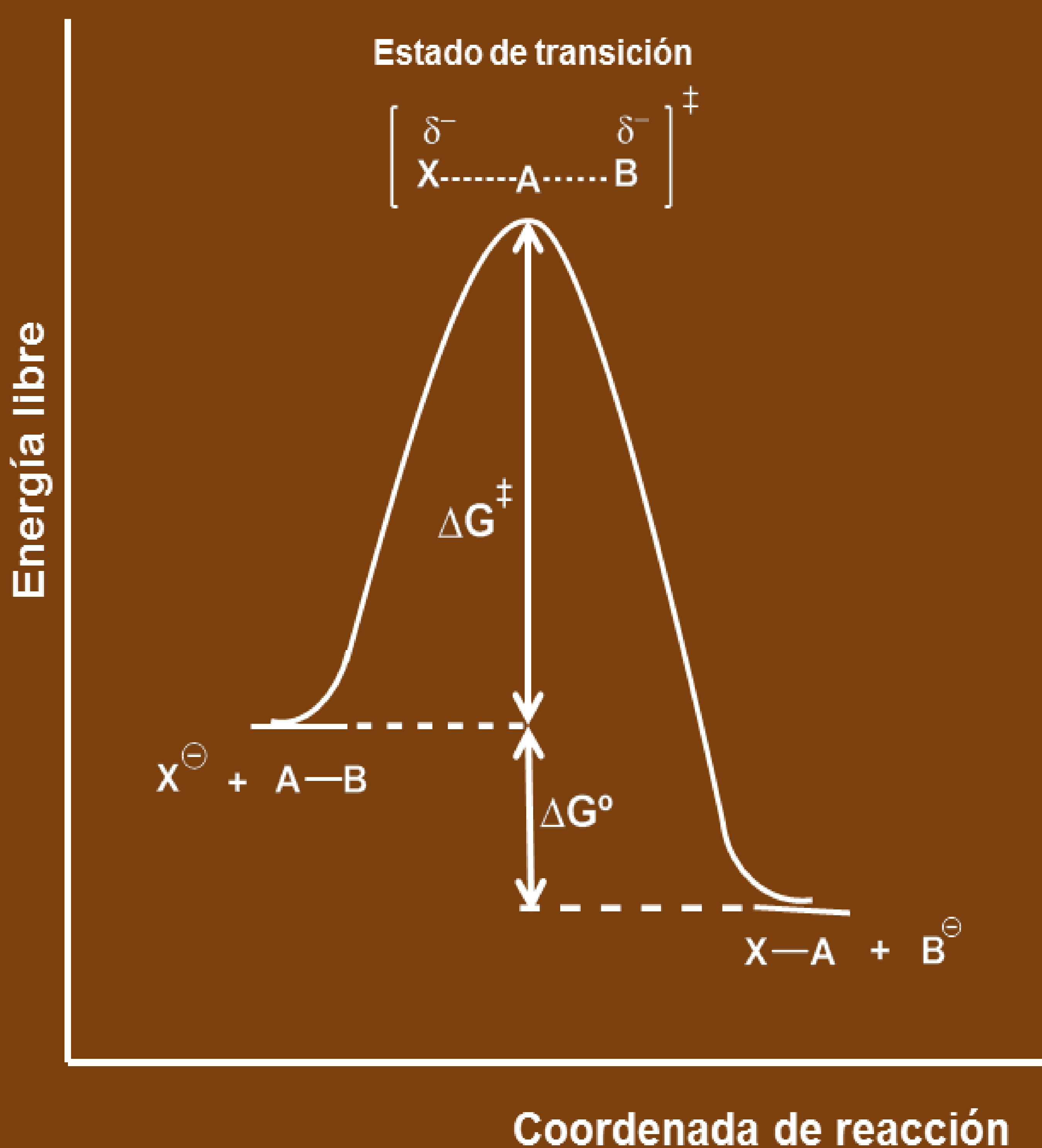
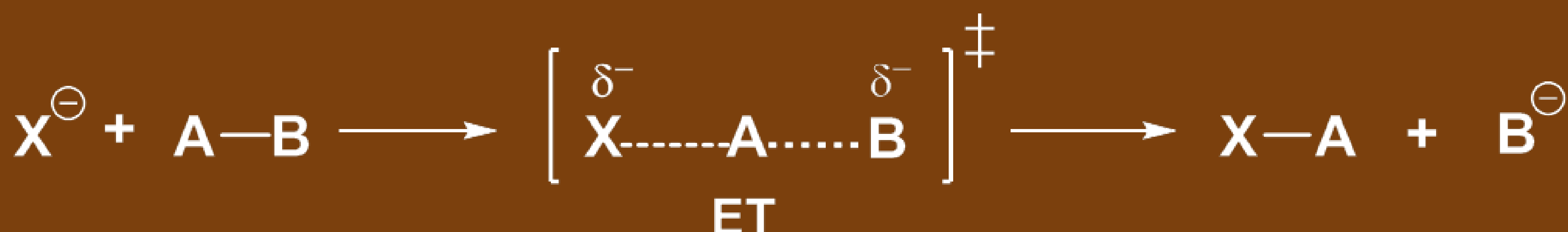


REACCIONES EN UNA O VARIAS ETAPAS



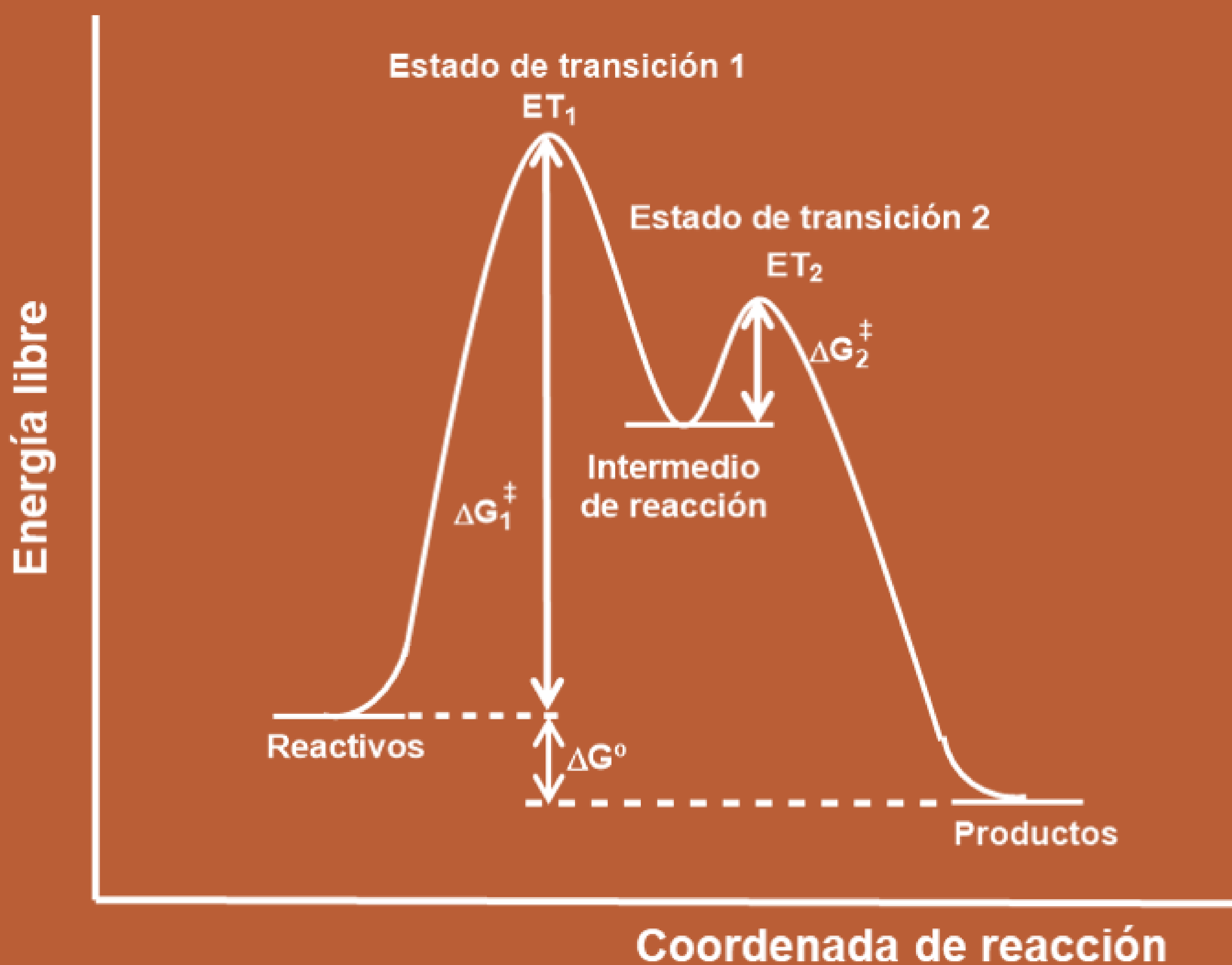
REACCIONES CONCERTADAS

- La **ruptura y formación de enlaces** tienen lugar **simultáneamente**
- Transcurren en una **única etapa**
- Tienen un **único estado de transición (ET)**



REACCIONES EN VARIAS ETAPAS

- Hay **dos o más estados de transición**
- Se forman **intermedios de reacción**
- Cuando una reacción transcurre en varias etapas la **más lenta de ellas es la que determina la velocidad de reacción** (en el ejemplo, la etapa 1)



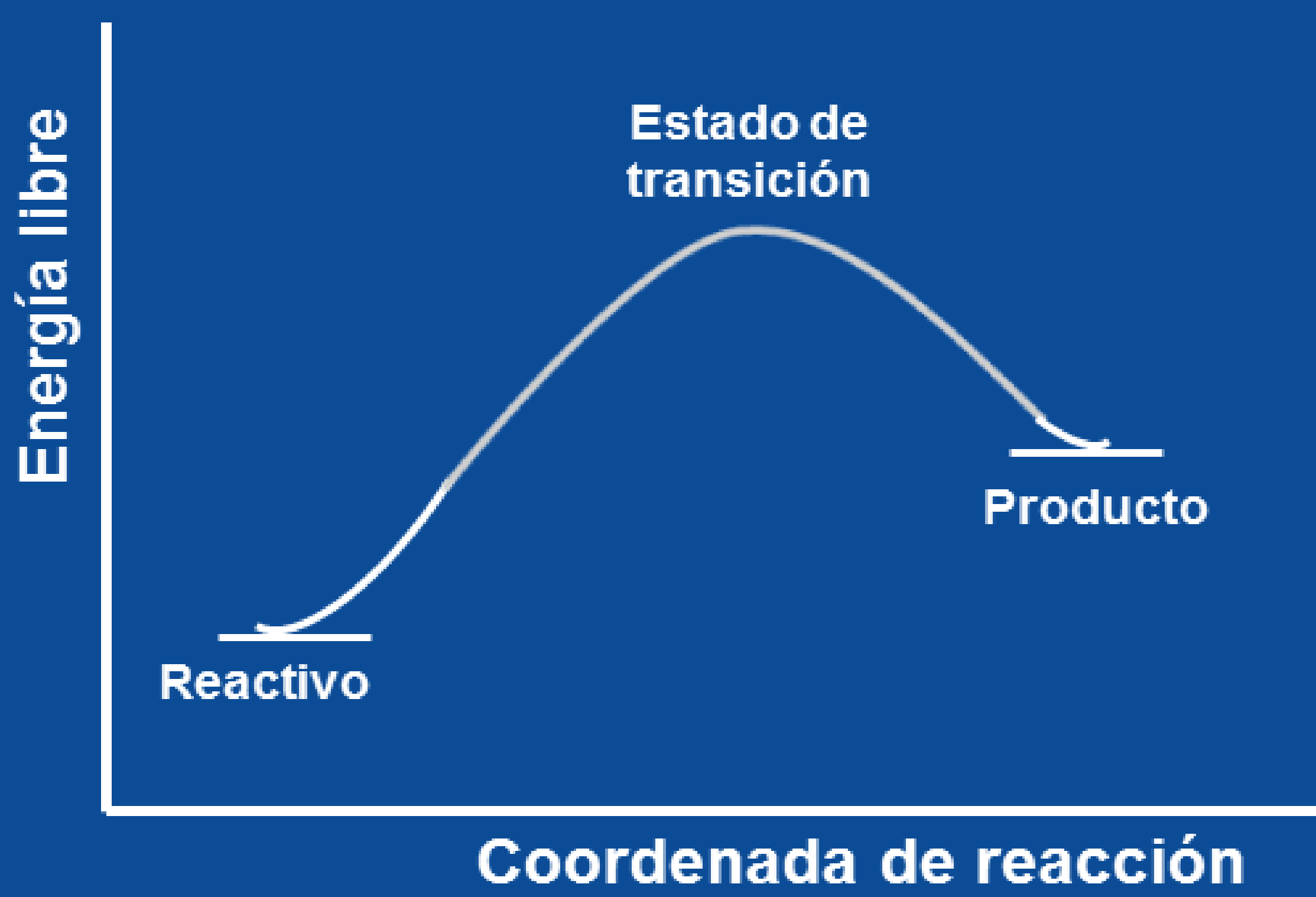
¿QUÉ DICE EL POSTULADO DE HAMMOND?



Postulado de Hammond



"En el caso de una etapa endotérmica de una reacción el estado de transición se asemeja en su estructura a los productos, mientras que para una etapa exotérmica de la reacción, el estado de transición se parece a los reactivos"

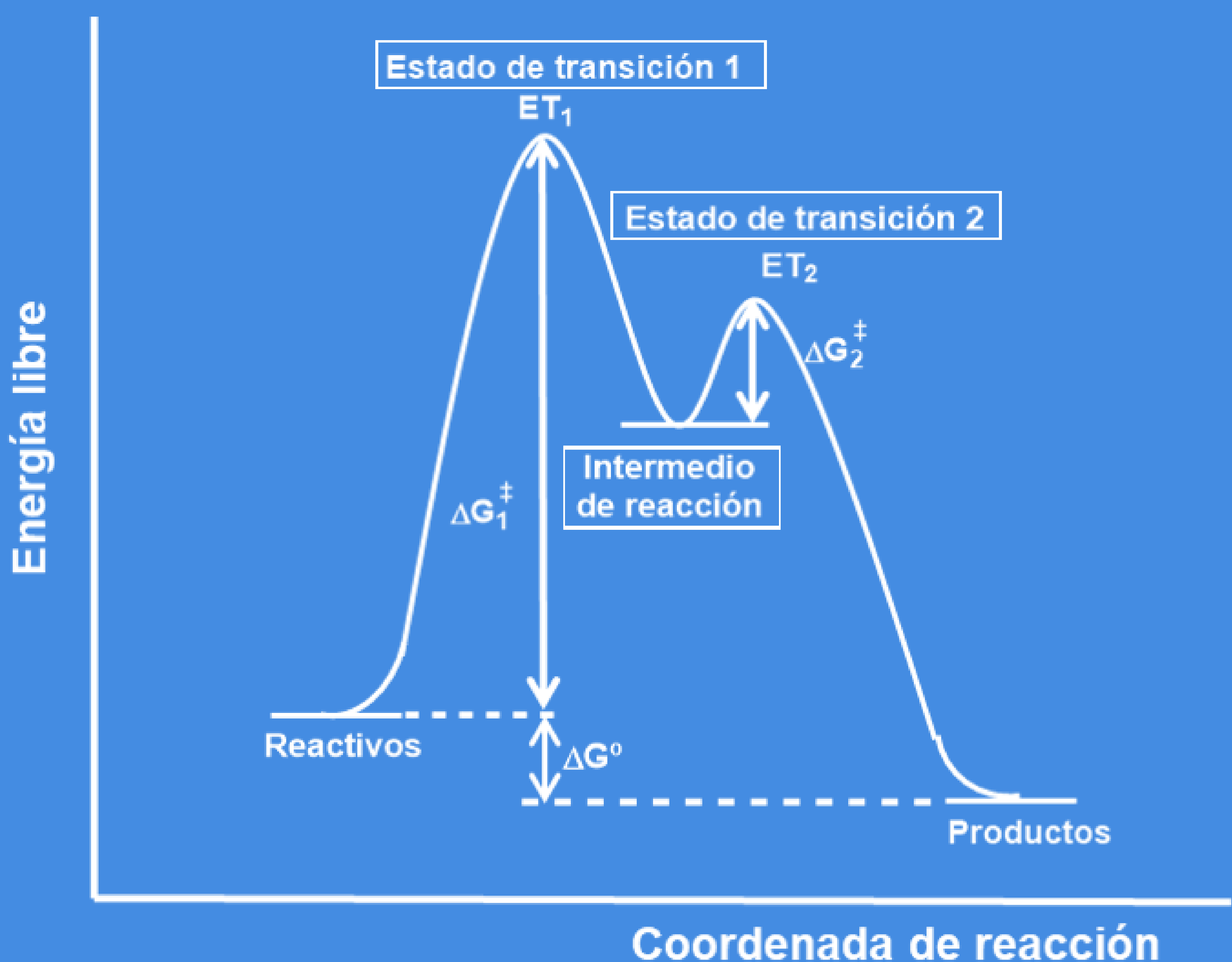


Etapa endotérmica



Etapa exotérmica

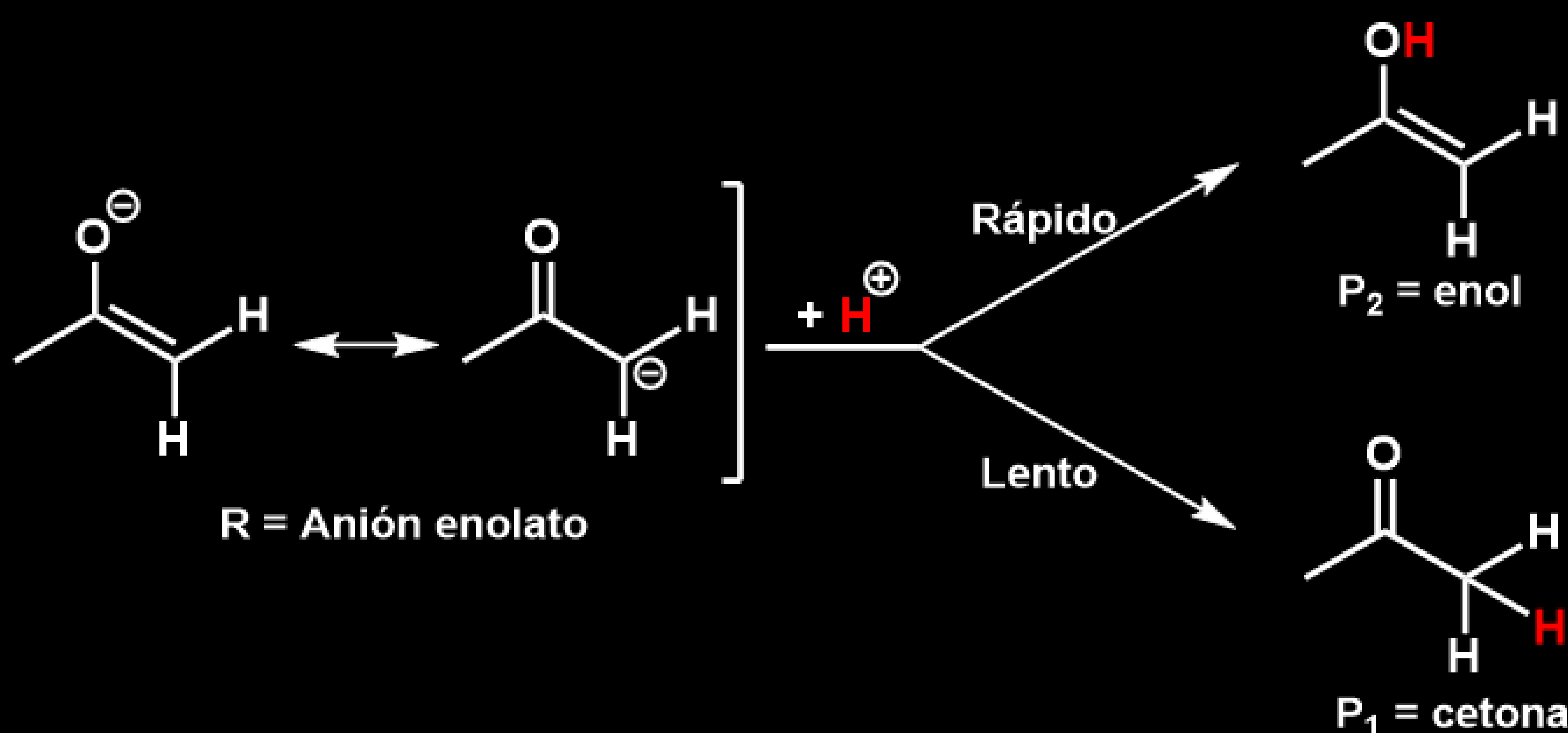
En una reacción en varias etapas los estados de transición se parecerán a los intermedios de reacción



¿Qué es el control termodinámico y el control cinético?



Un reactivo R (anión enolato) puede convertirse en dos productos diferentes P1 (cetona) y P2 (enol) que tienen distintas estabilidades.

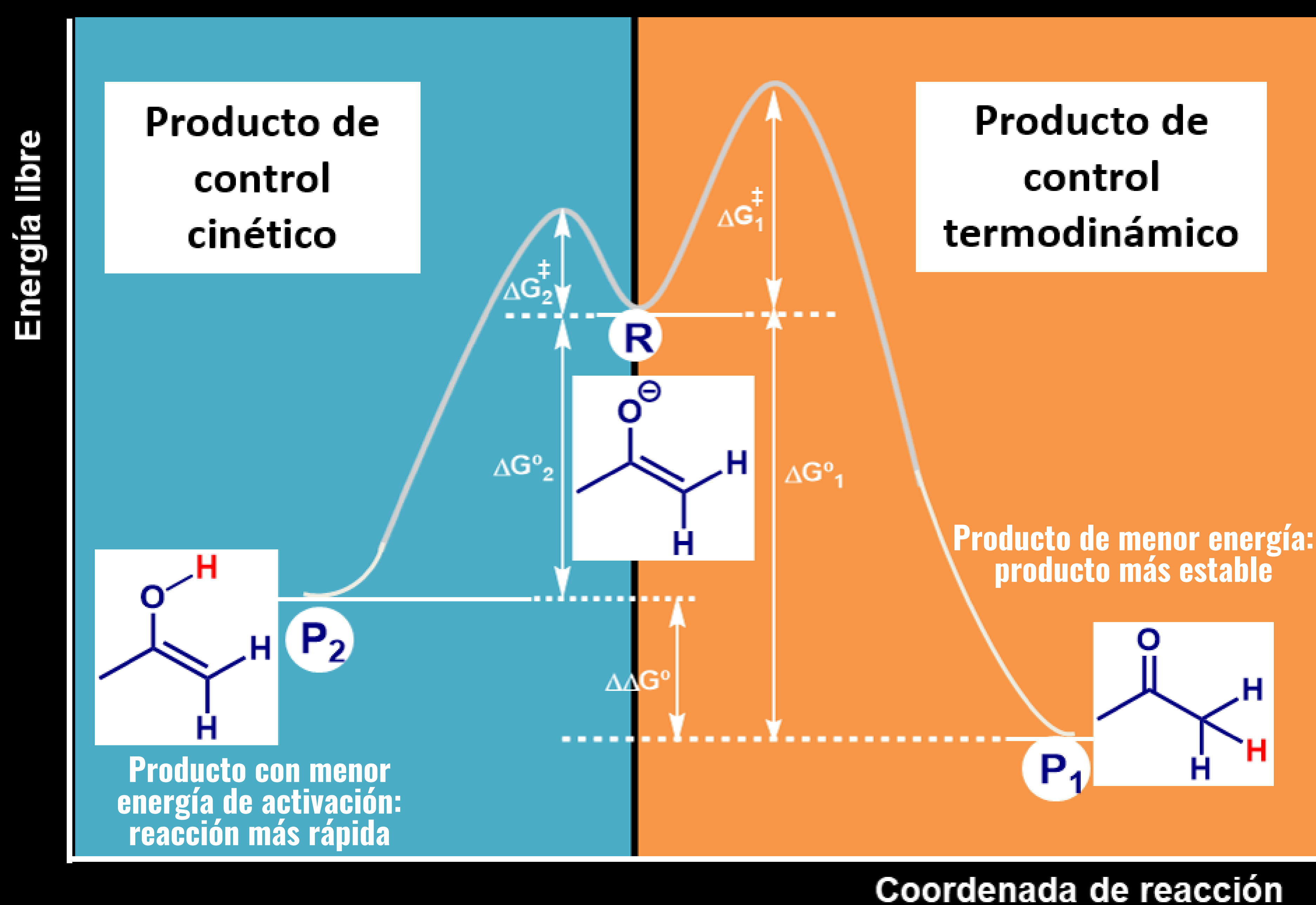


CONTROL TERMODINÁMICO

- La cetona es más estable que el enol, pero la conversión del anión enolato en la cetona requiere una energía de activación más alta que la necesaria para convertir el anión enolato en enol. Si se suministra suficiente energía para interconvertir la cetona, el enol y el enolato se establece el equilibrio. Bajo estas condiciones reversibles, se forma el producto más estable, la cetona (P1), entonces la reacción se considera que está bajo control termodinámico.

CONTROL CINÉTICO

- La protonación del anión enolato para dar el enol tiene la energía de activación más baja y, por lo tanto, la velocidad más rápida. Si se puede forzar la reacción en este sentido se dice que la reacción está bajo control cinético



TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS



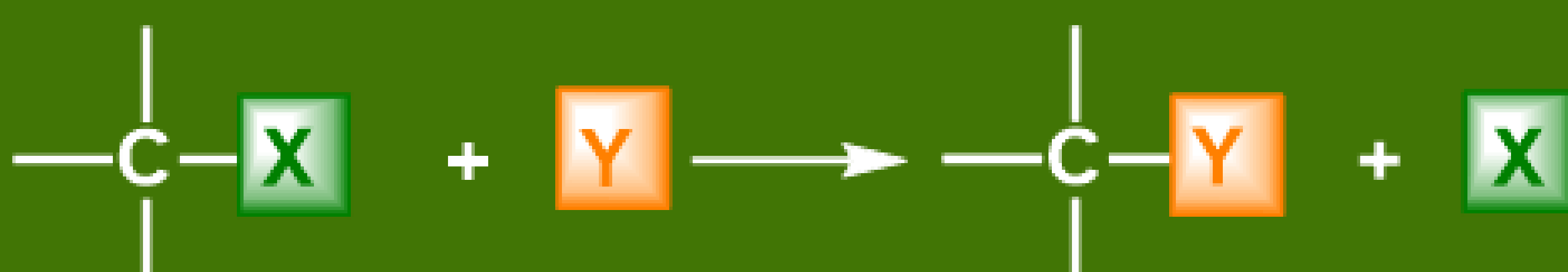
A

REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN

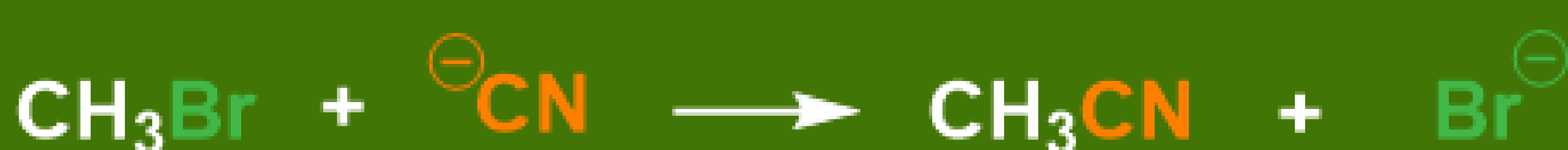


Es aquella en la que un átomo o grupo atómico existente en una molécula orgánica es sustituido o desplazado por otro.

- Se caracteriza por la **ruptura de un enlace, seguida o acompañada de la formación de otro nuevo.**



Ejemplo:



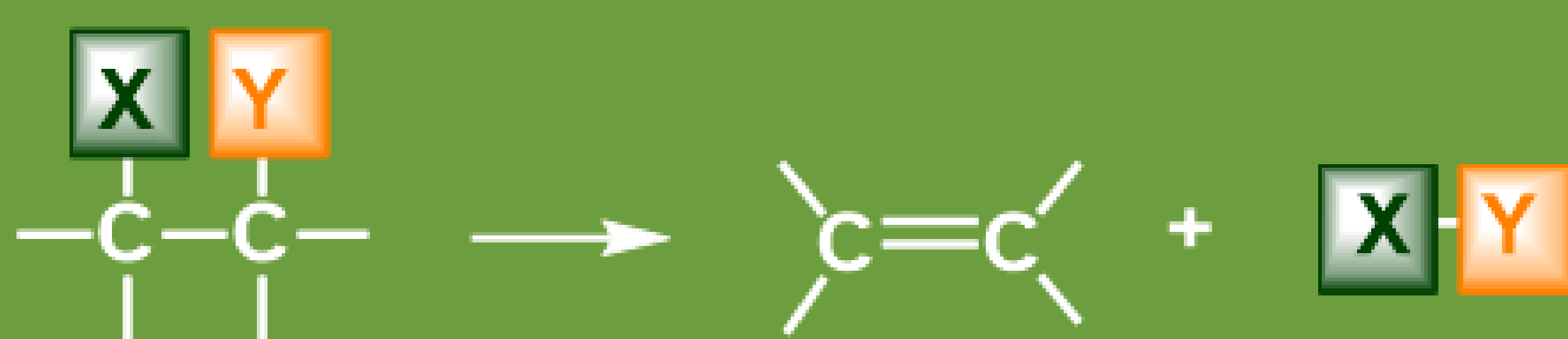
B

REACCIÓN DE ELIMINACIÓN



Consiste en la pérdida intramolecular de una molécula en el seno de otra con **formación de un enlace múltiple o de un ciclo.**

- Se caracteriza por **dos rupturas de enlace, que pueden ser simultáneas, pero a menudo son consecutivas.**
- Si las rupturas se localizan **sobre átomos contiguos** dan lugar a **enlaces múltiples** (la situación más frecuente).
- Puede producirse una **ciclación** si el ataque se produce sobre **dos átomos no contiguos.**



Ejemplo:



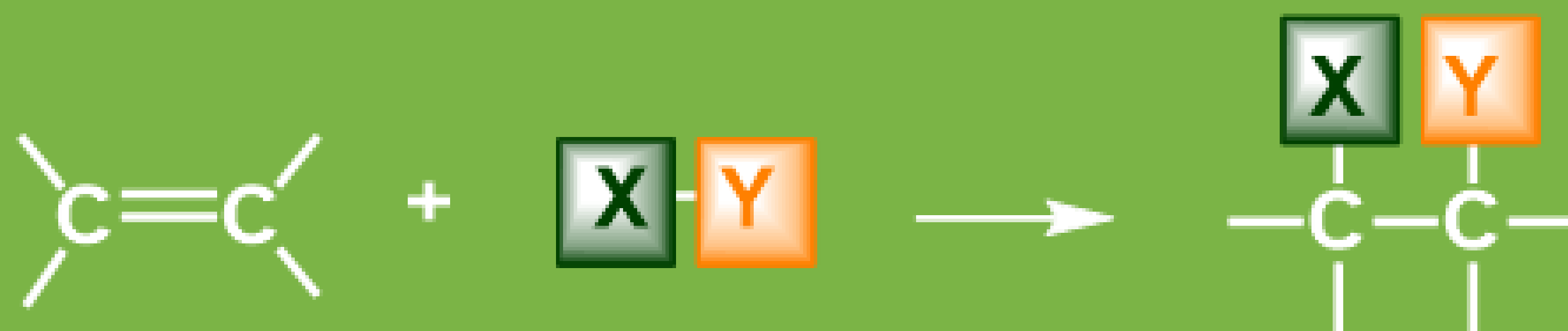
C

REACCIÓN DE ADICIÓN

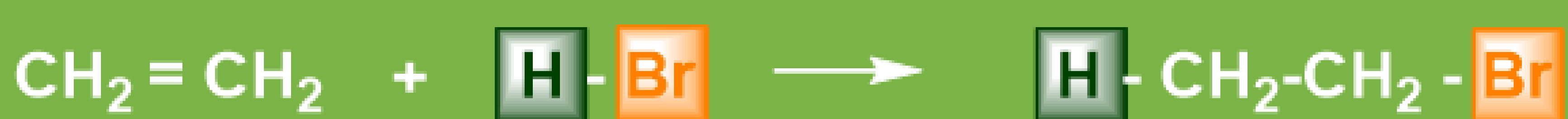


Es aquella en la que dos moléculas reaccionantes se combinan para formar un **producto conteniendo los átomos de ambas moléculas reactivas.**

- Consisten en la **adición de una molécula al enlace múltiple de otra**



Ejemplo:



D

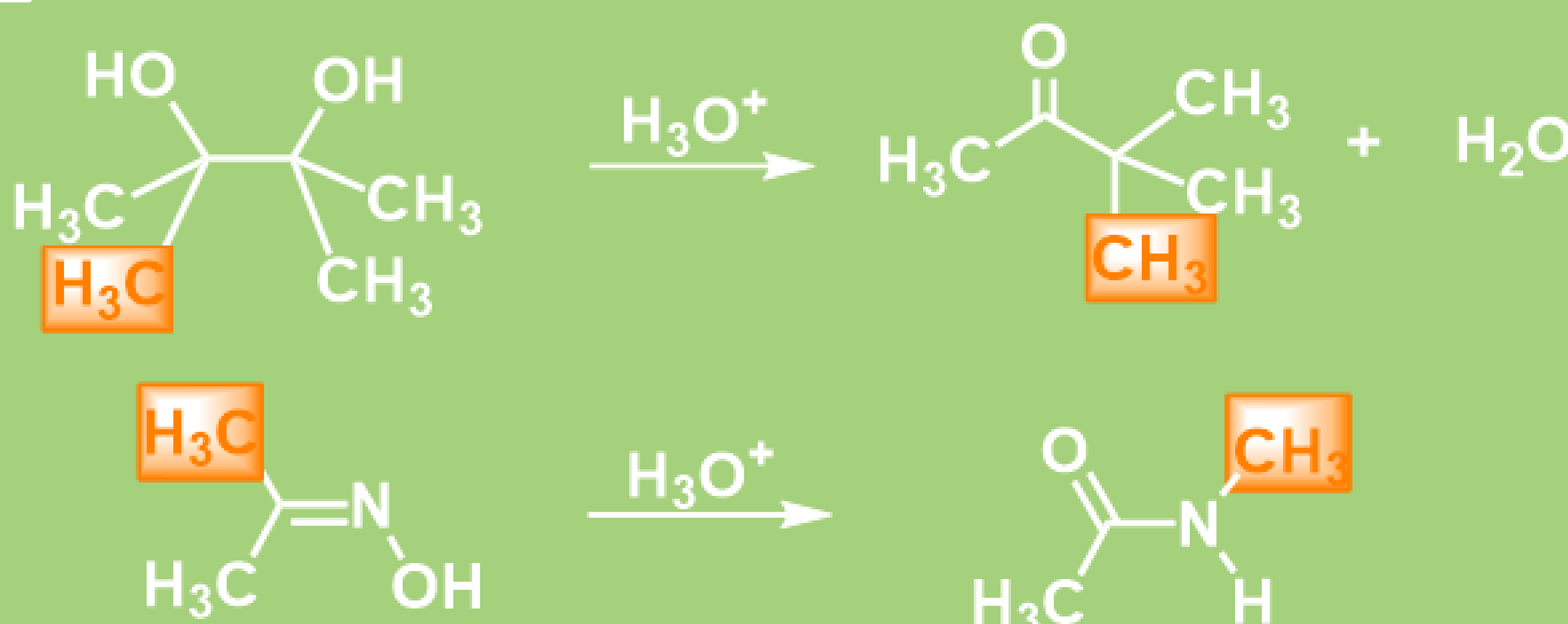
REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN



Consiste en la **reestructuración de los átomos de una molécula para originar otra con estructura distinta, es decir, cambia la secuencia en que los átomos están unidos.**

- Estas reacciones **pueden también incluir otros cambios en la molécula, por ejemplo, un grupo funcional puede ser convertido en otro.**

Ejemplo:

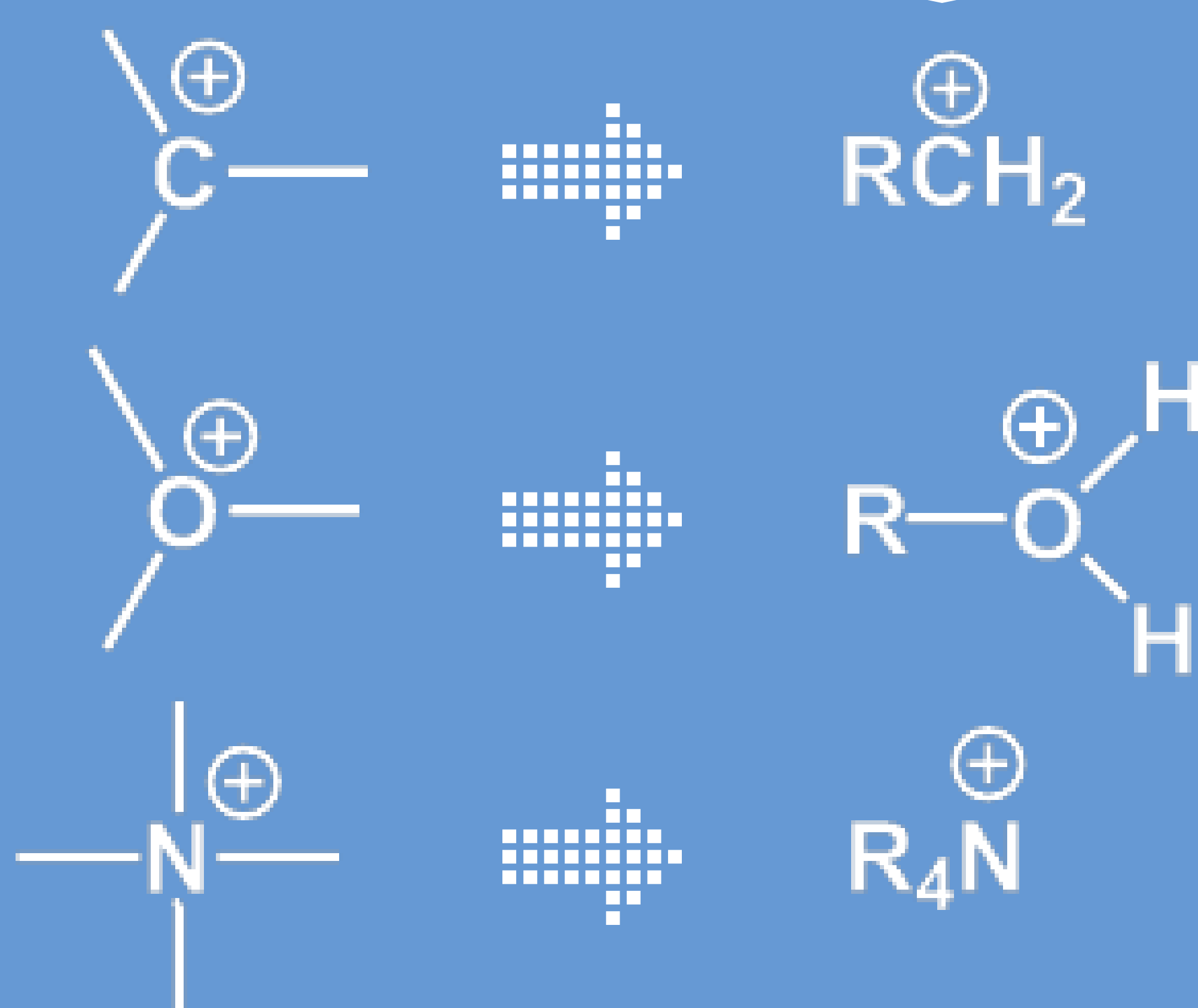


ESPECIES INTERMEDIAS EN LAS REACCIONES ORGÁNICAS



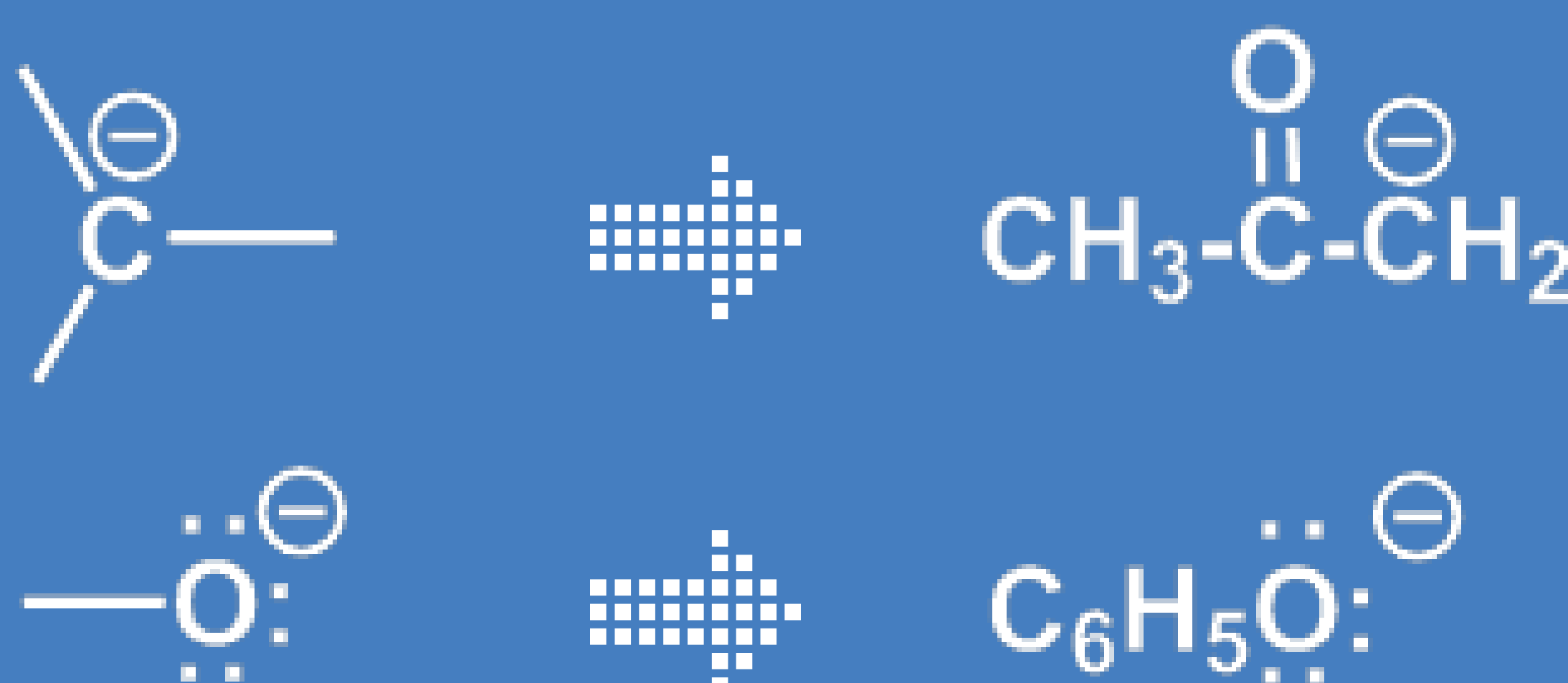
CATIONES

Ejemplo



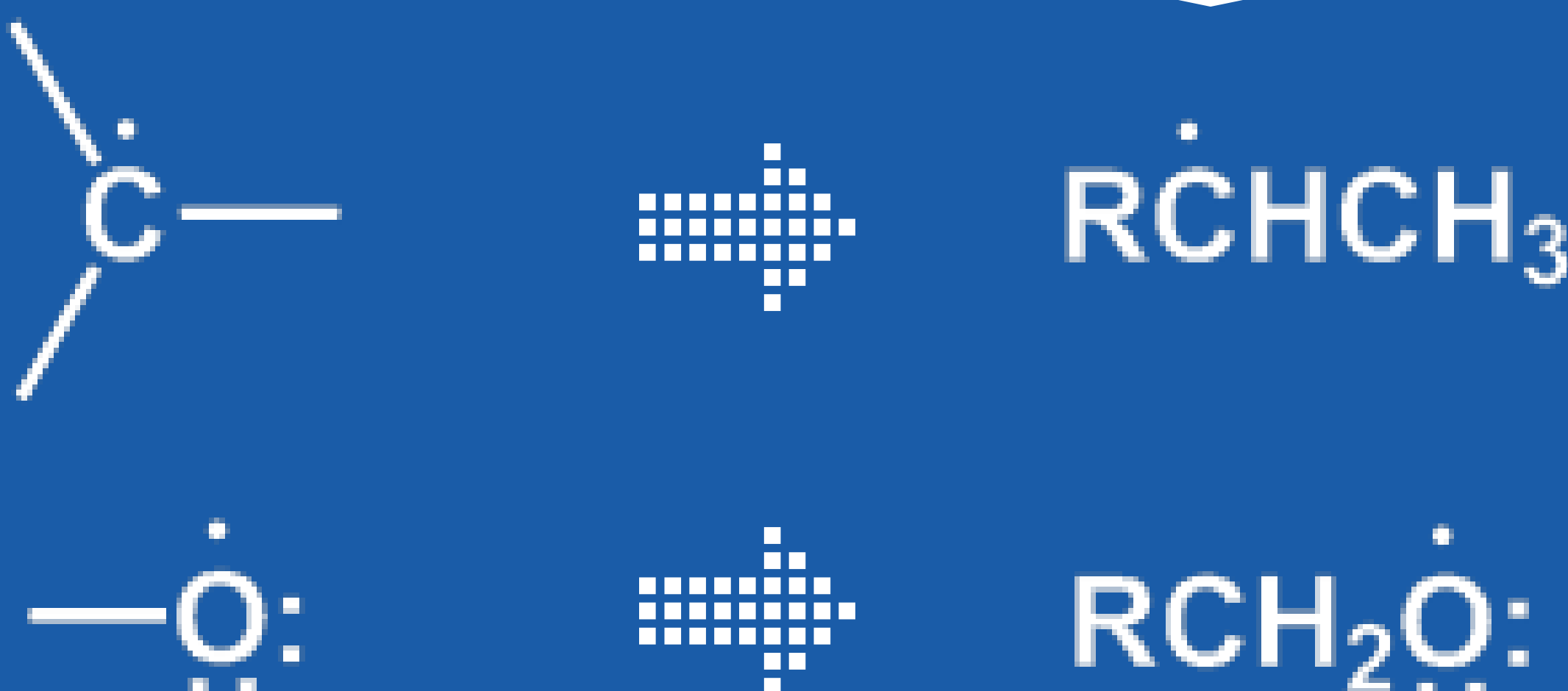
ANIONES

Ejemplo



RADICALES LIBRES

Ejemplo



CARBENOS

Ejemplo



NITRENOS

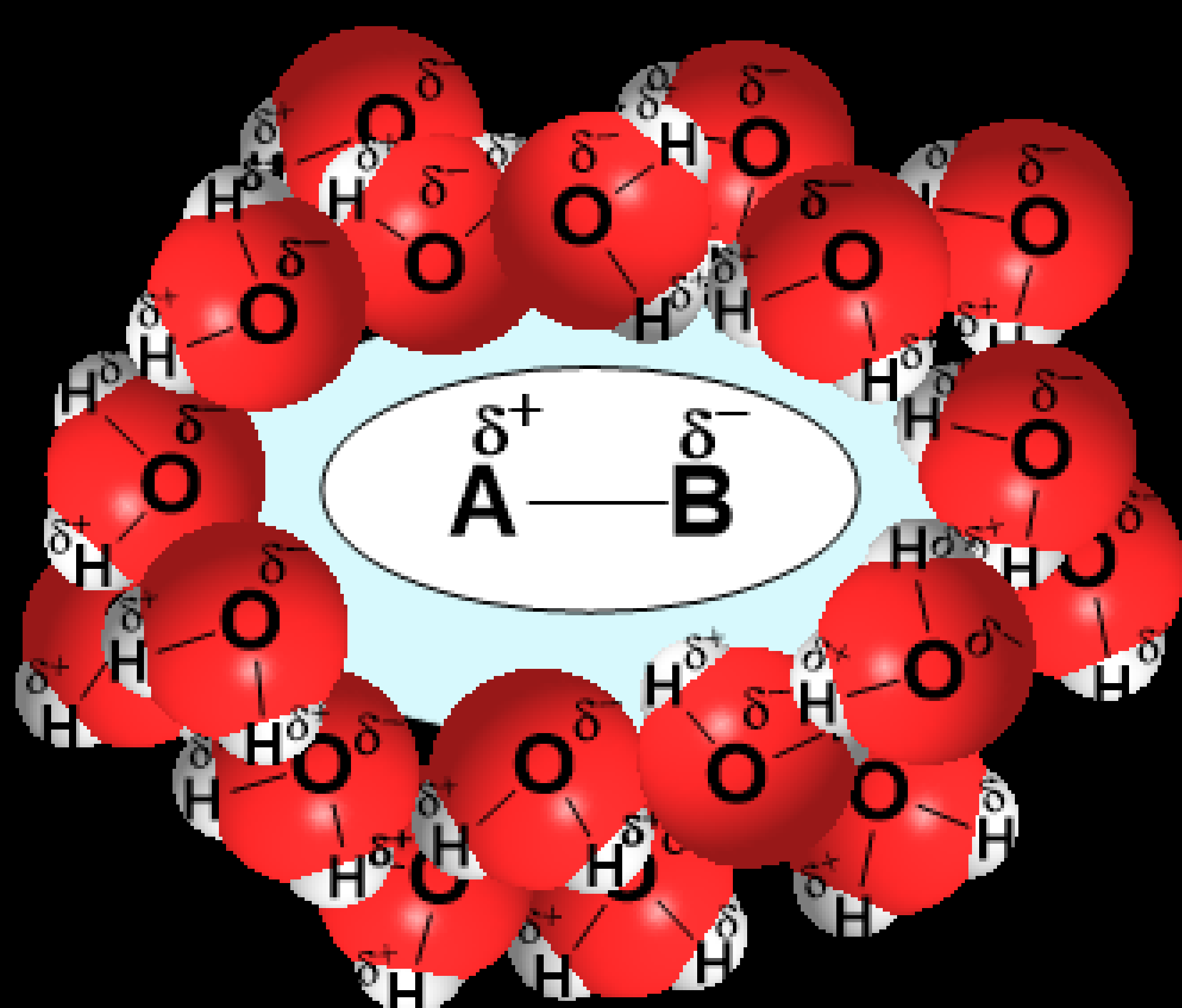
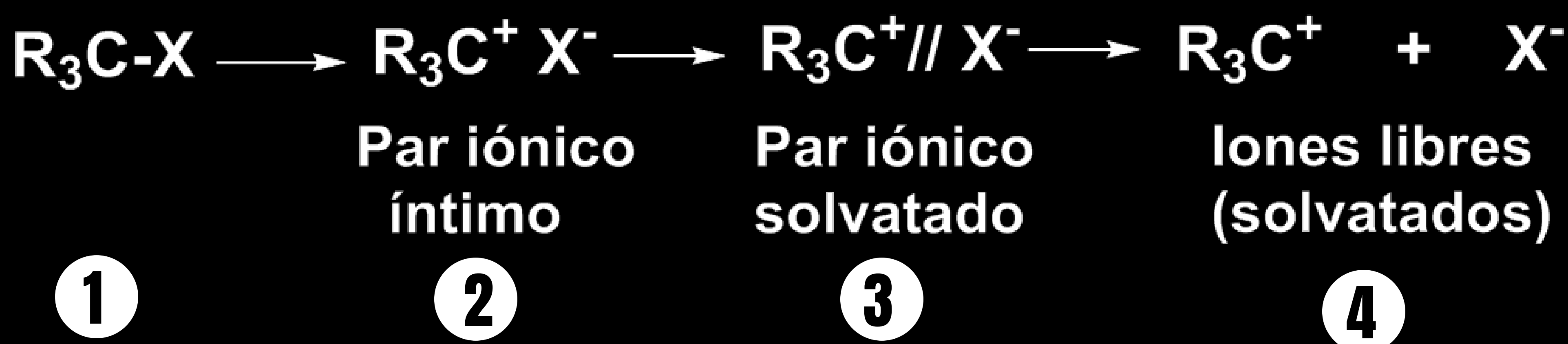
Ejemplo



FORMACIÓN DE UN ION CARBENIO

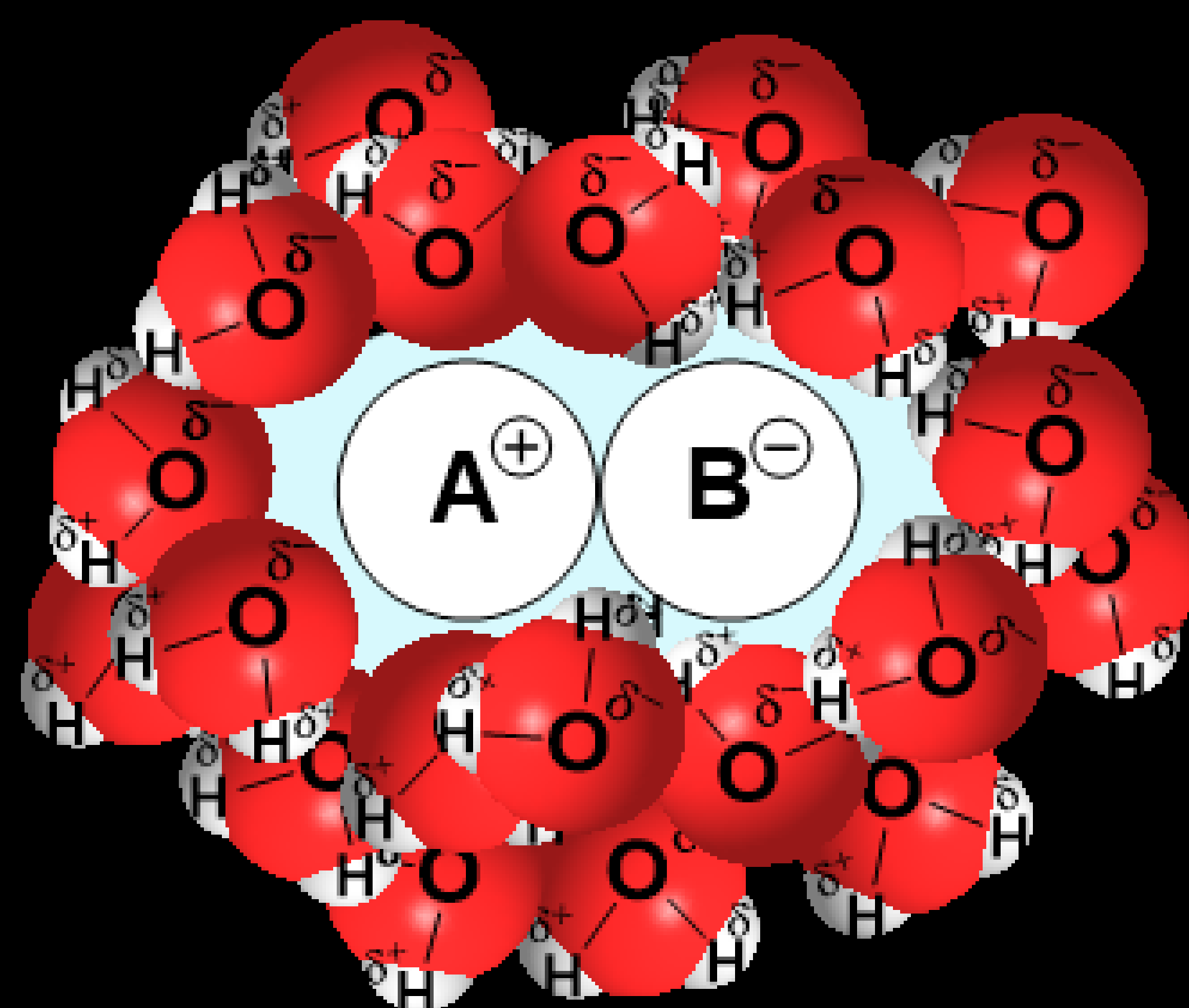


Etapas en la disociación de una molécula covalente polar

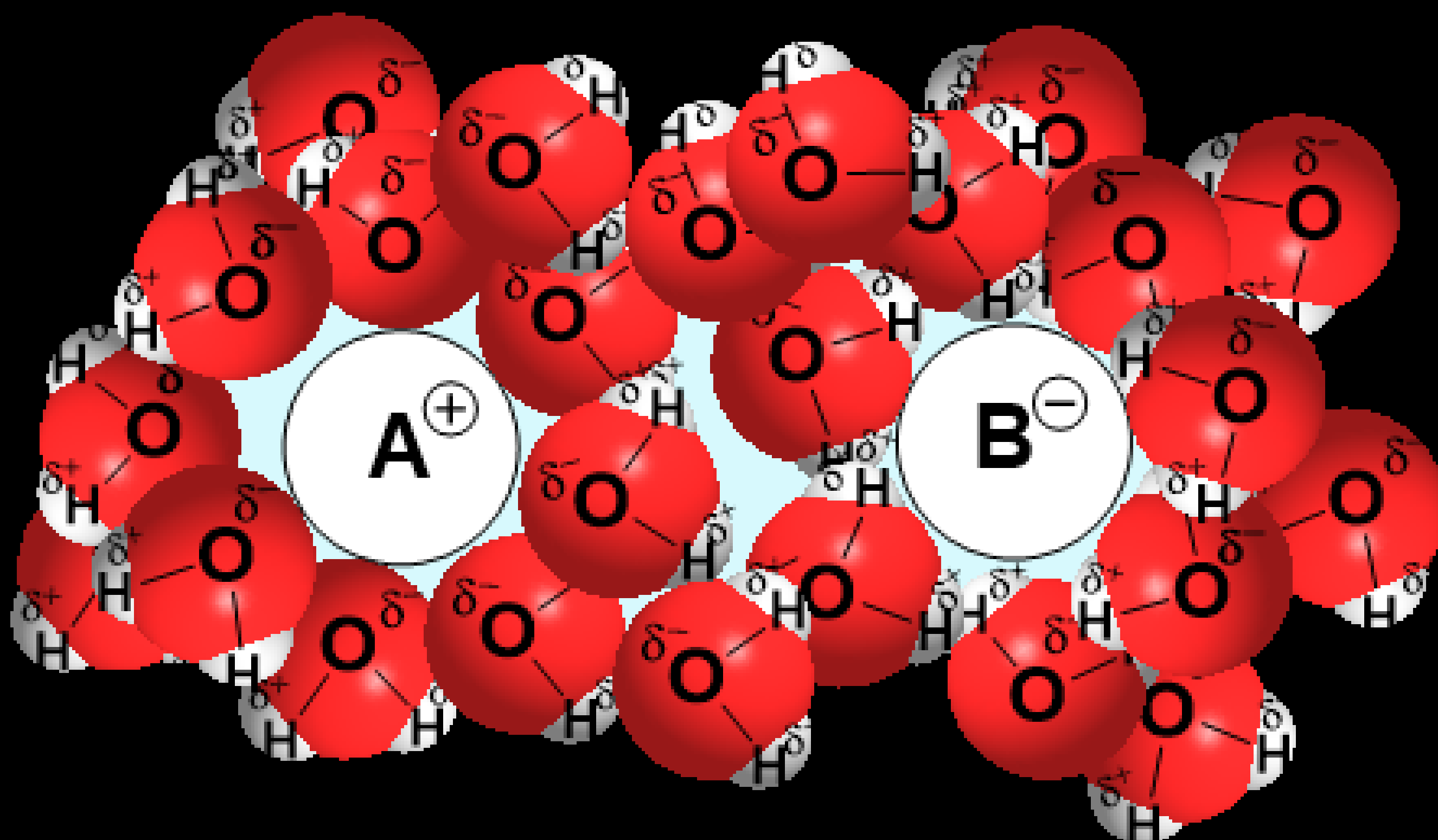


1 Molécula polar rodeada de moléculas del disolvente

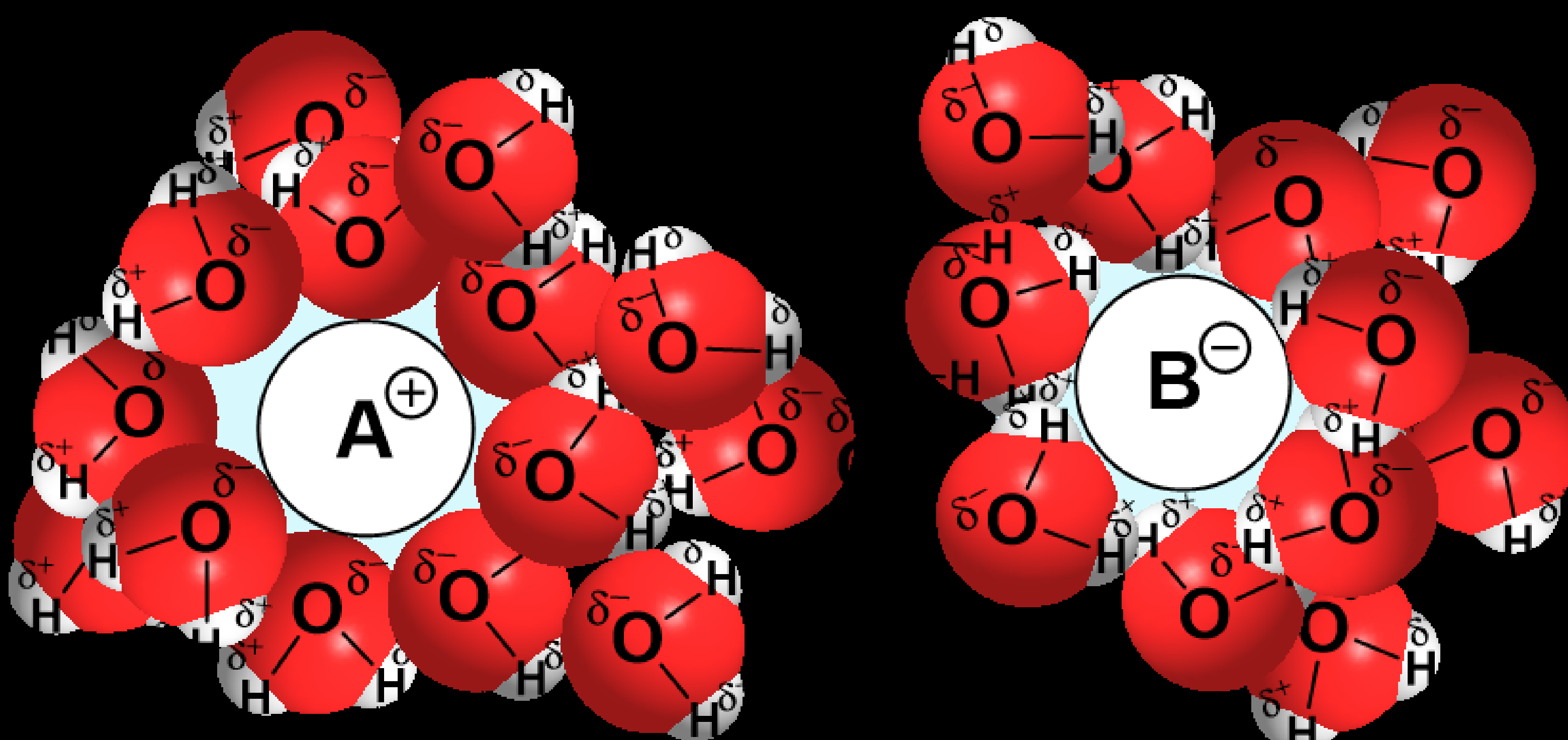
2 Par iónico íntimo encerrado como una entidad en una jaula de disolvente



3 Par iónico solvatado, todavía en la misma jaula



4 Iones disociados, que se encuentran completamente separados por el disolvente



- Es inestable
- Es electrónicamente deficiente porque el átomo de carbono positivo tiene sólo 6 electrones en su capa de valencia: es un **electrófilo fuerte**

ESTRUCTURA

Vista desde arriba

Catión metilo

catión vinilo

FORMACIÓN

- Por acción de ácidos fuertes sobre compuestos oxigenados o nitrogenados:


$$\text{RCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCl}} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{RCH}_2\overset{\oplus}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} \quad \text{AlCl}_4^-$$

IONES CARBENIO: ESTABILIDAD



C

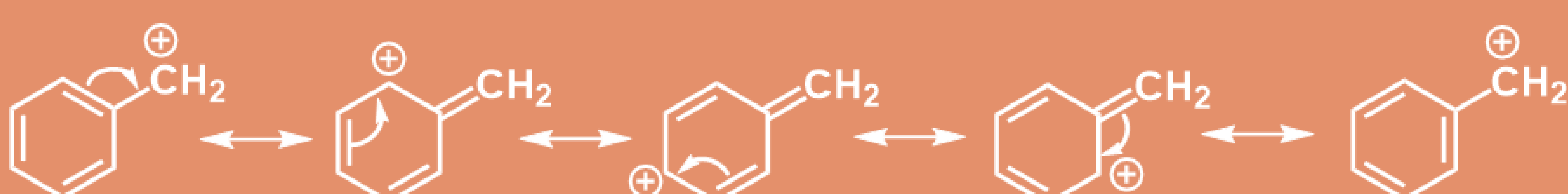
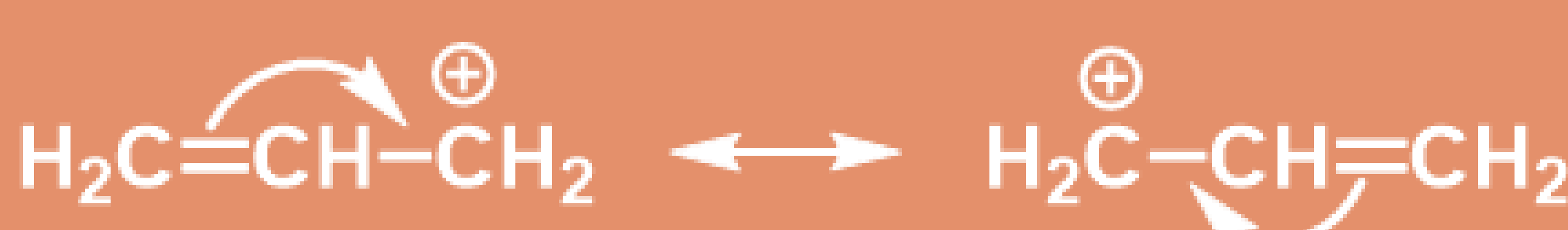
ESTABILIDAD



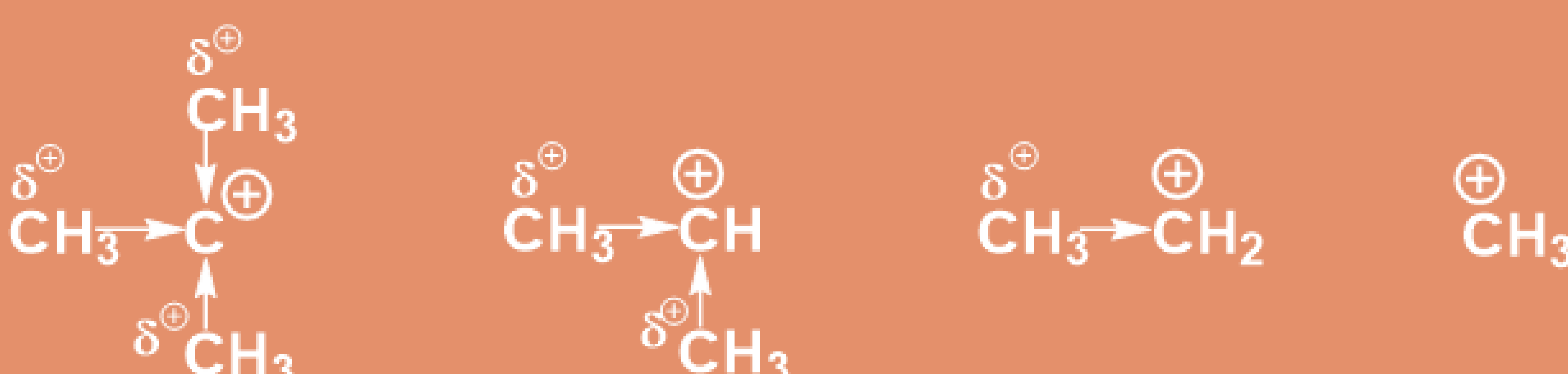
Los iones carbenio son **inestables**. Su estabilidad crece con el grado de **dispersión/deslocalización** de la carga positiva

Posibilidades de deslocalización de la carga:

- Por conjugación con un resto insaturado

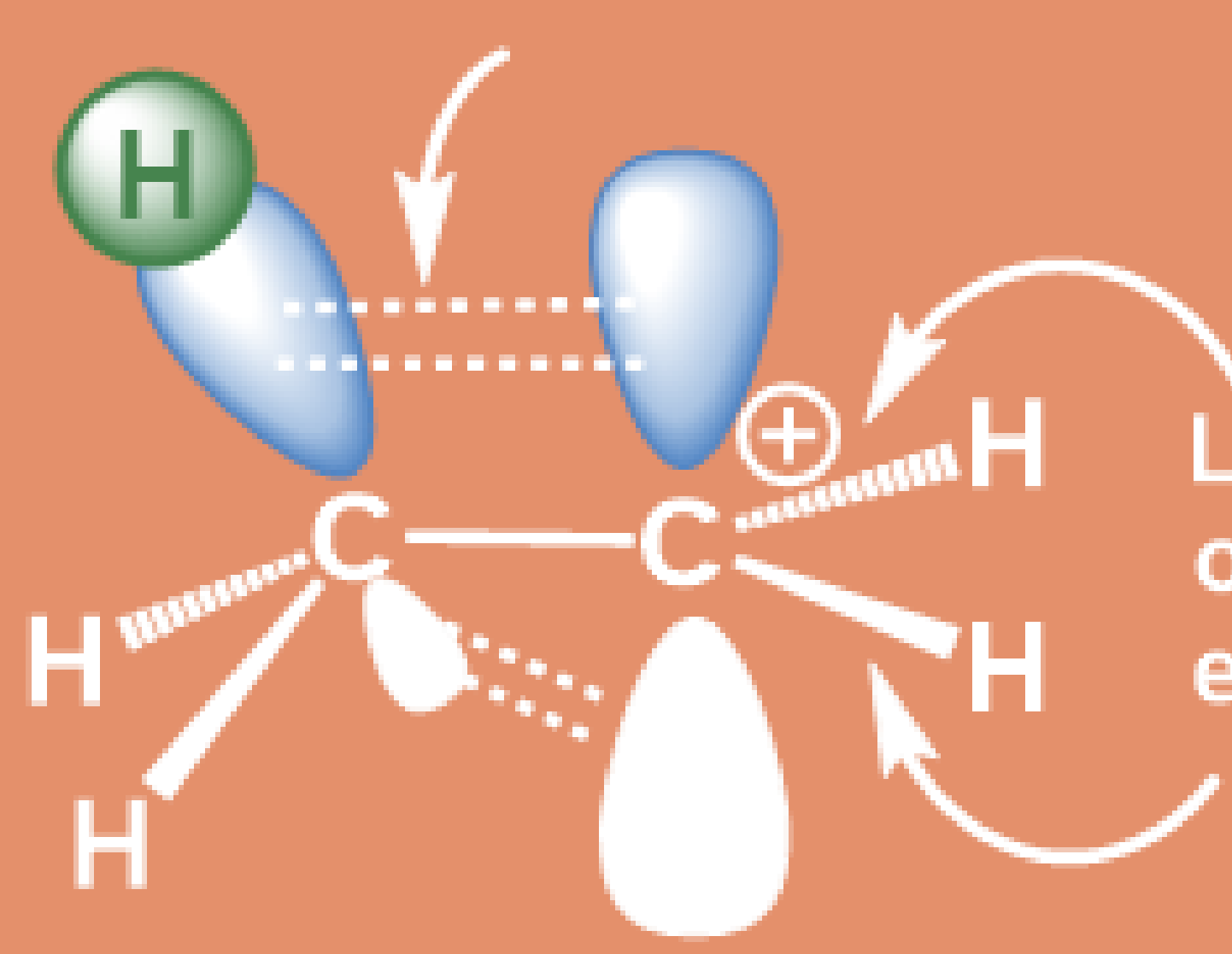


- Por efecto inductivo



- Por hiperconjugación

Deslocalización de electrones desde un enlace C-H adyacente hacia el orbital 2p vacío del átomo de carbono cargado positivamente

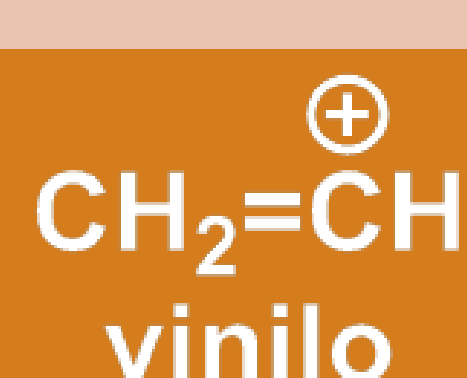
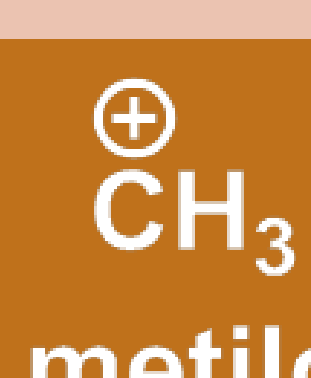
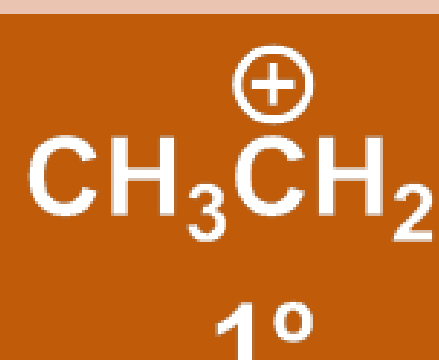
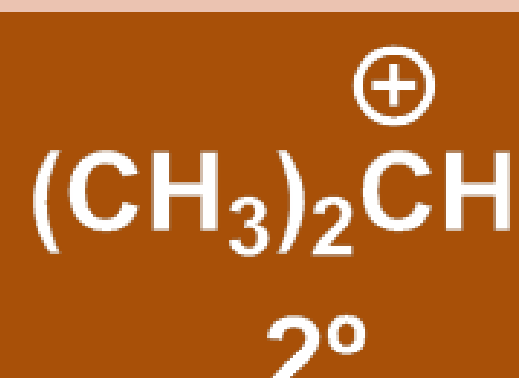
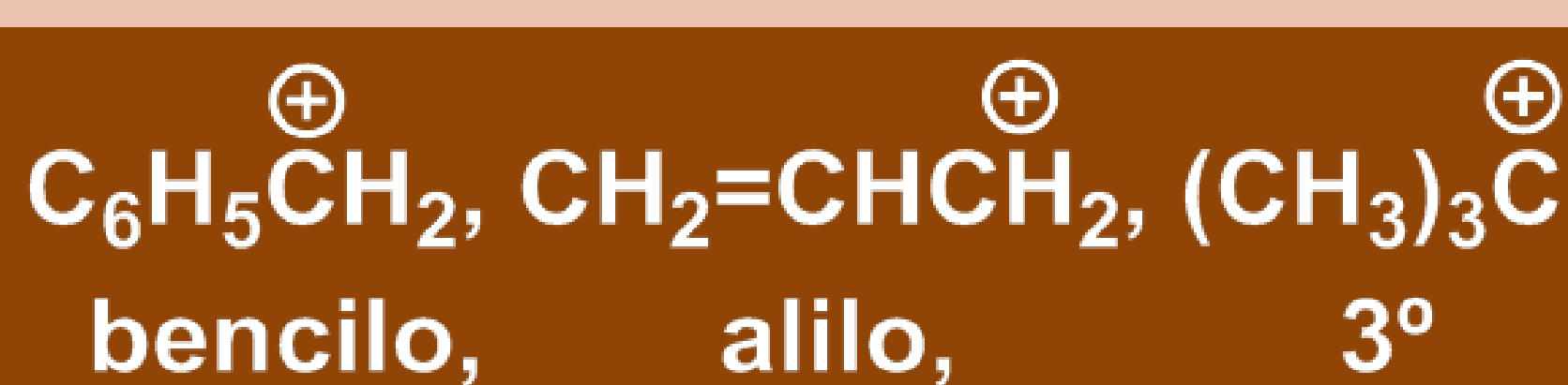


Los orbitales de estos enlaces C-H son perpendiculares al orbital 2p vacío del carbono catiónico. Los electrones que están en estos orbitales no pueden fluir hacia el orbital 2p vacío y no pueden participar en la hiperconjugación

Orden de estabilidad

más estable

menos estable

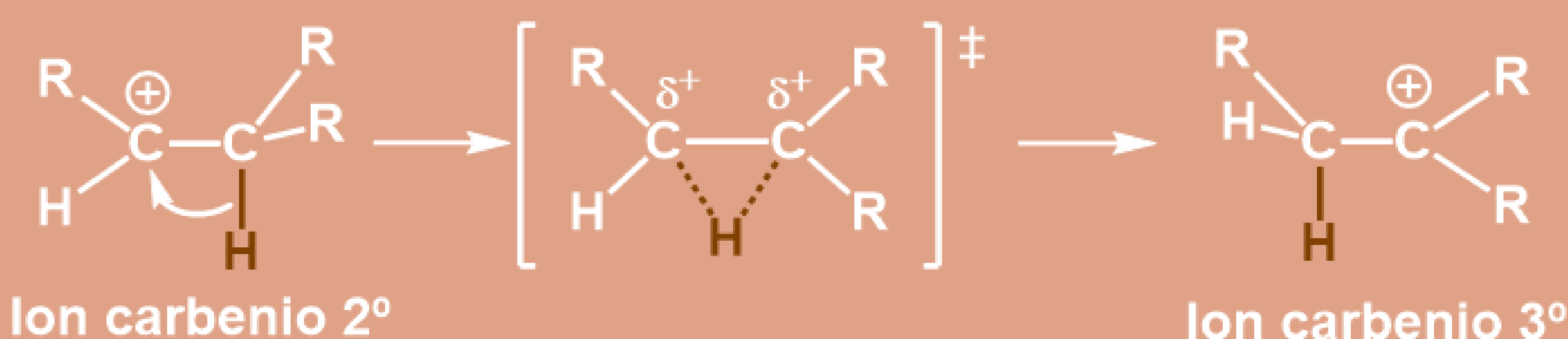


Autoestabilización de iones carbenio

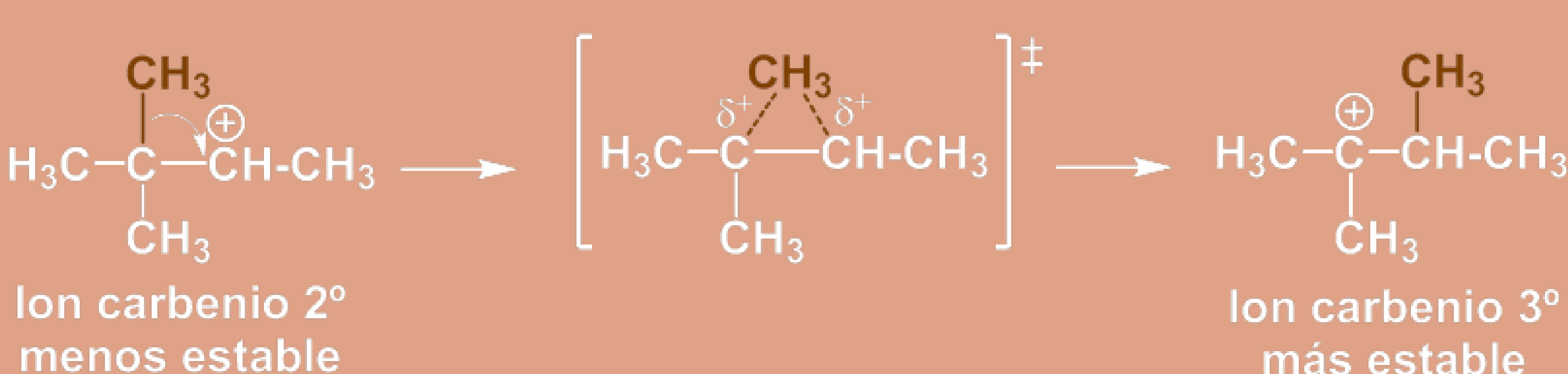
Los iones carbenio se autotransforman unos en otros para alcanzar la máxima estabilidad

Mecanismos de autoestabilización de iones carbenio:

- Migración de iones hidruro: mecanismo de Withmore



- Transposición de Wagner Meerwein de grupos alquilo

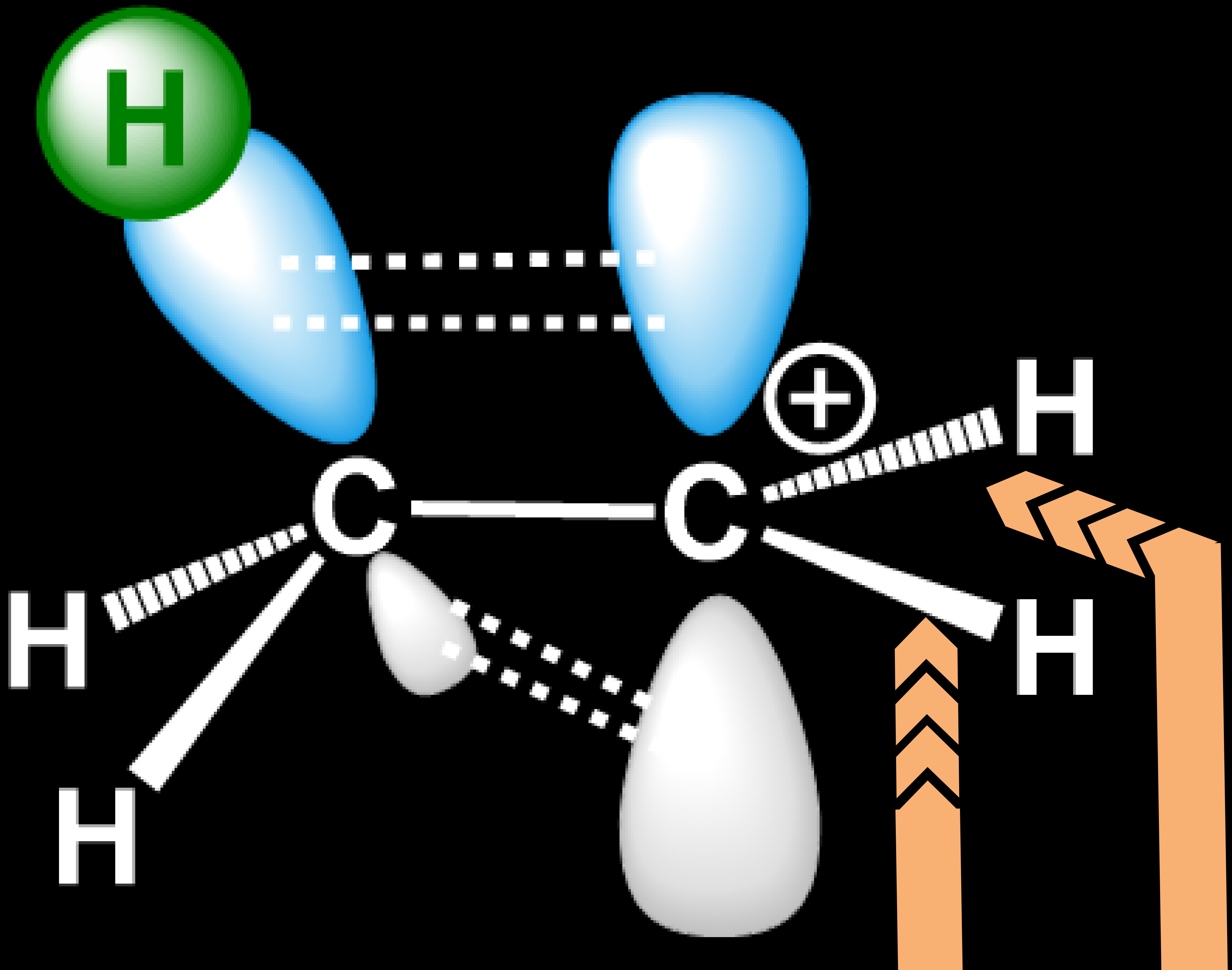


¿Qué es la hiperconjugación?



El solapamiento entre un orbital p vacío y un enlace sigma adyacente se llama **HIPERCONJUGACIÓN**.

Los grupos alquilo adyacentes al carbono positivo tienen enlaces sigma entre el carbono y el hidrógeno. El par de electrones en este enlace sigma se deslocaliza en el orbital $2p$ vacío del átomo de carbono cargado positivamente, estabilizando al átomo de carbono electrón deficiente.



Los orbitales de estos enlaces C-H son perpendiculares al orbital $2p$ vacío del carbono catiónico. Los electrones que están en estos orbitales no pueden fluir hacia el orbital $2p$ vacío y no pueden participar en la hiperconjugación.



CARBANIONES: ESTRUCTURA, FORMACIÓN Y ESTABILIDAD



Un carbanión es una especie intermedia con un átomo de carbono trivalente con una carga negativa.

- Son **poco estables**
- Tiene 8 electrones alrededor del átomo de carbono (tres enlaces y un par de electrones no compartidos). Son **nucleófilos fuertes y bases fuertes** debido a la **carga negativa**

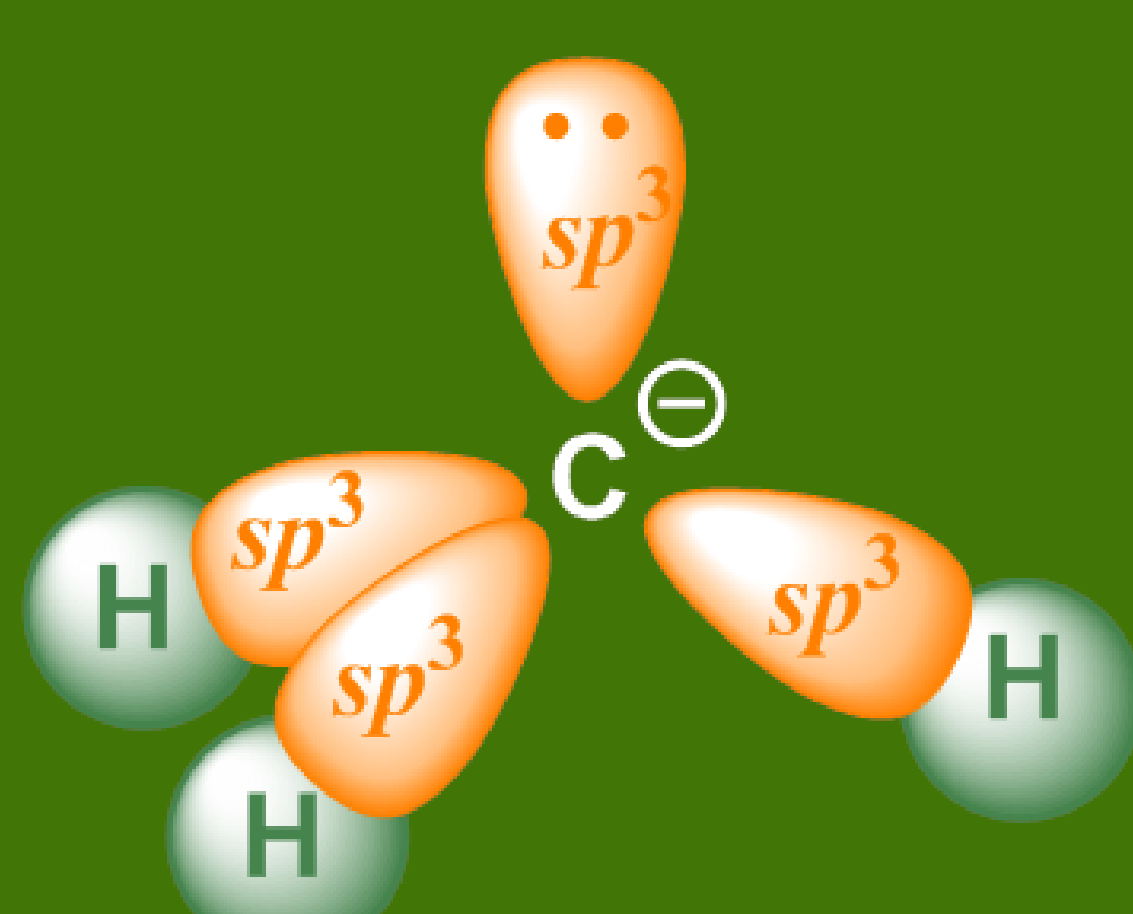
A

ESTRUCTURA

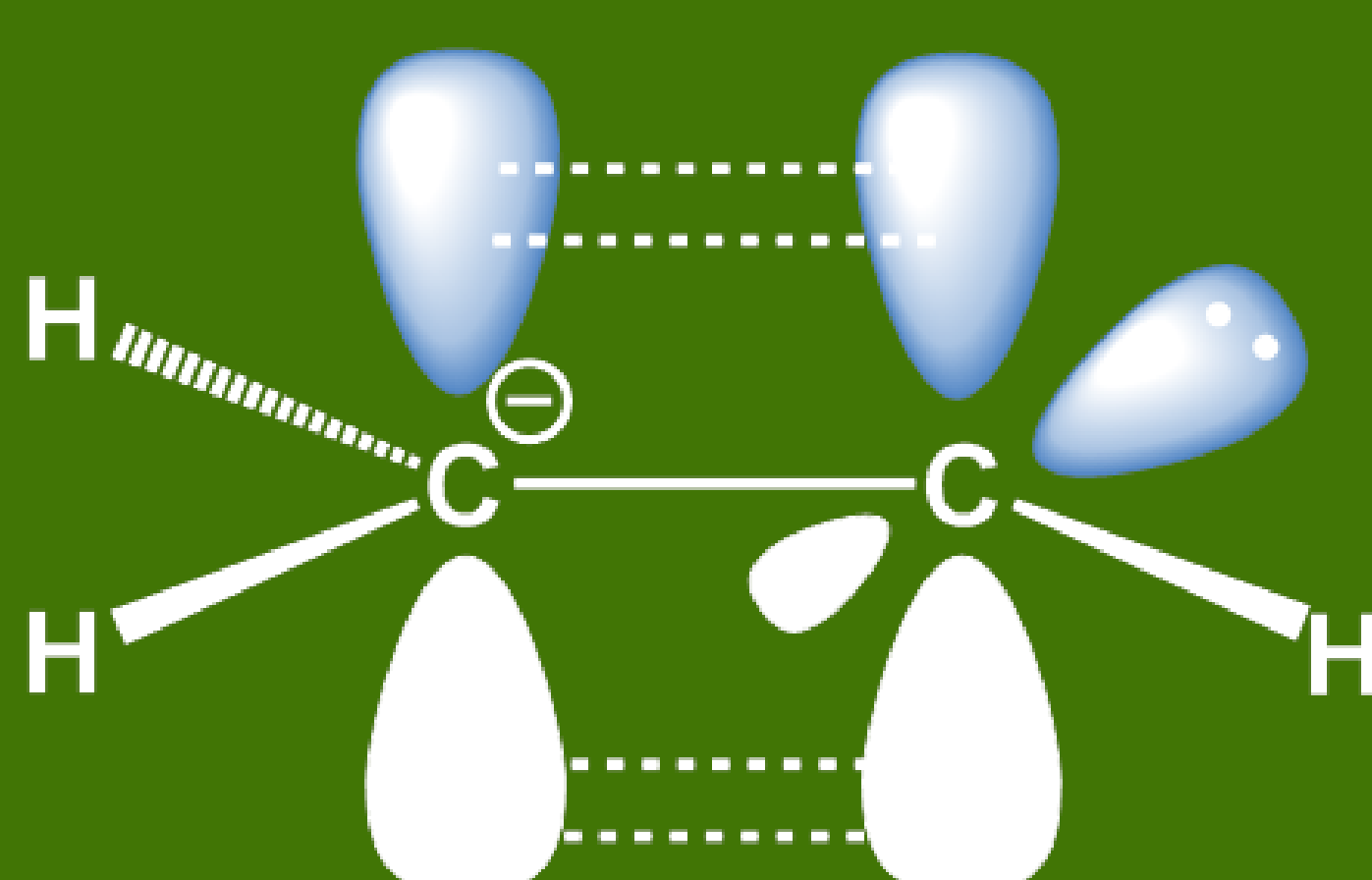


El átomo de carbono del carbanión tiene una **hibridación sp^3** y es **tetraédrico** donde una de las posiciones del tetraedro está ocupada por un par de electrones no compartido.

Anión metilo



Cuando en el carbono aniónico existe un doble enlace (**intermedio vinílico**), se mantiene la **hibridación sp^2** de ese átomo de carbono y con ello la planaridad del agrupamiento



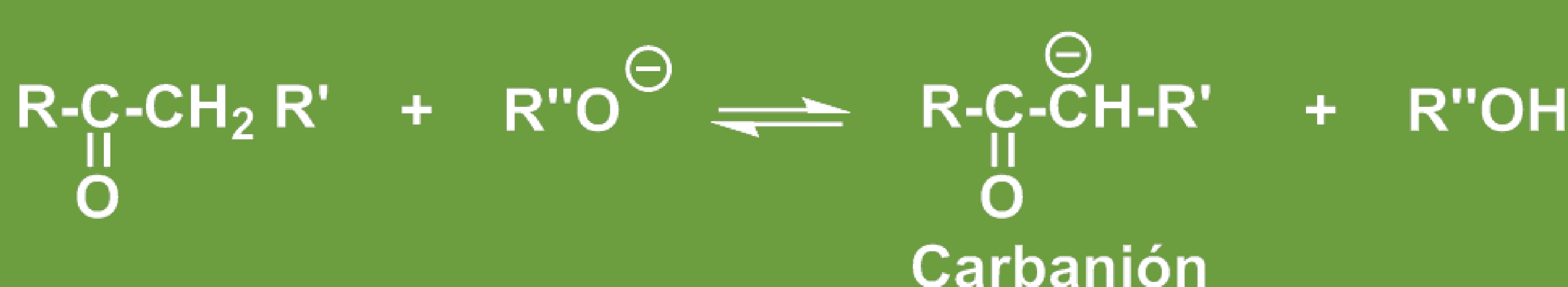
Carbanión vinilo

B

FORMACIÓN



Los carbaniones se originan en **reacciones ácido-base**, en las que el **compuesto orgánico actúa como ácido protónico**:



C

ESTABILIDAD

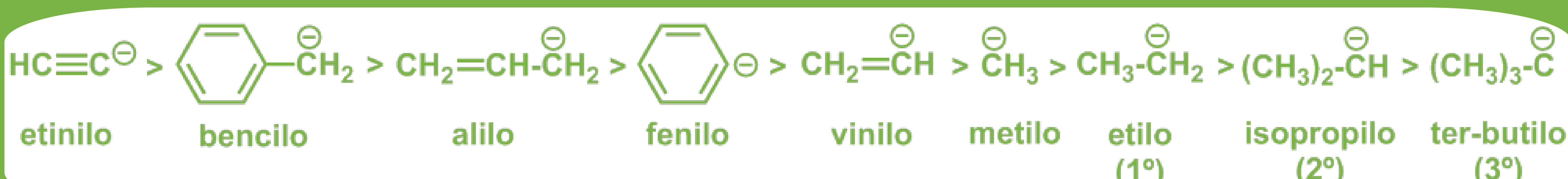


Los **carbaniones son poco estables** por la acumulación de carga negativa, por lo tanto son bases fuertes.

La facilidad de formación de los carbaniones y la **estabilidad relativa** de los mismos se puede evaluar considerando la **fortaleza de los ácidos conjugados** correspondientes

HIDROCARBURO (ácido)	CARBANIÓN (base conjugada)	pK _a
HC≡C-H	HC≡C [⊖]	25
-CH ₂ -H	-CH ₂ [⊖]	40
CH ₂ =CH-CH ₂ -H	CH ₂ =CH-CH ₂ [⊖]	42
-H	[⊖]	43
CH ₂ =CH-H	CH ₂ =CH [⊖]	44
CH ₃ -H	CH ₃ [⊖]	48
CH ₃ -CH ₂ -H	CH ₃ -CH ₂ [⊖]	50
(CH ₃) ₂ -CH-H	(CH ₃) ₂ -CH [⊖]	51
(CH ₃) ₃ -C-H	(CH ₃) ₃ -C [⊖]	-

Orden de estabilidad de carbaniones:



RADICALES LIBRES: ESTRUCTURA Y FORMACIÓN



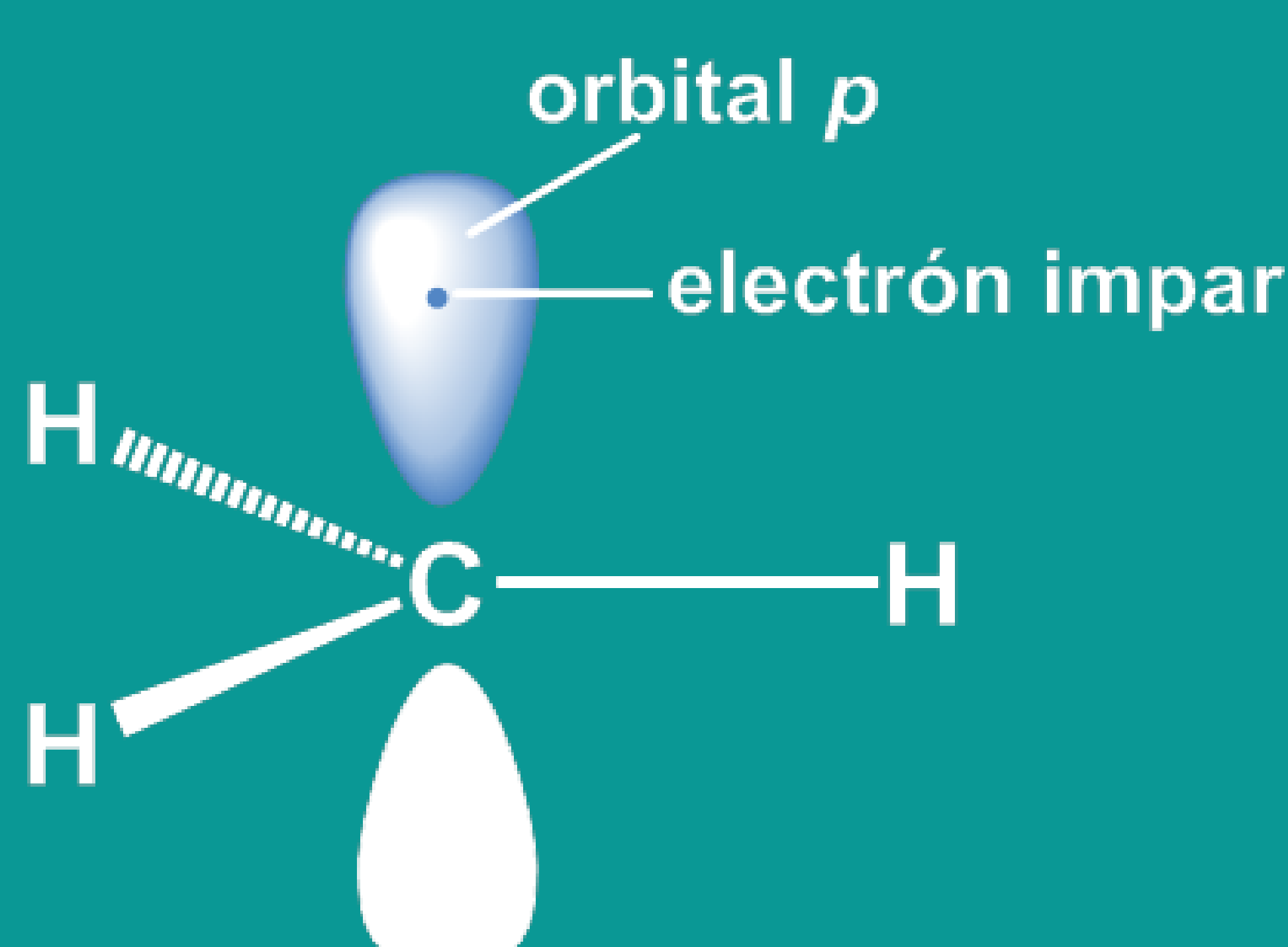
Un radical libre es una especie intermedia con un electrón impar. En el caso de radicales carbonados tienen tres ligandos.

A

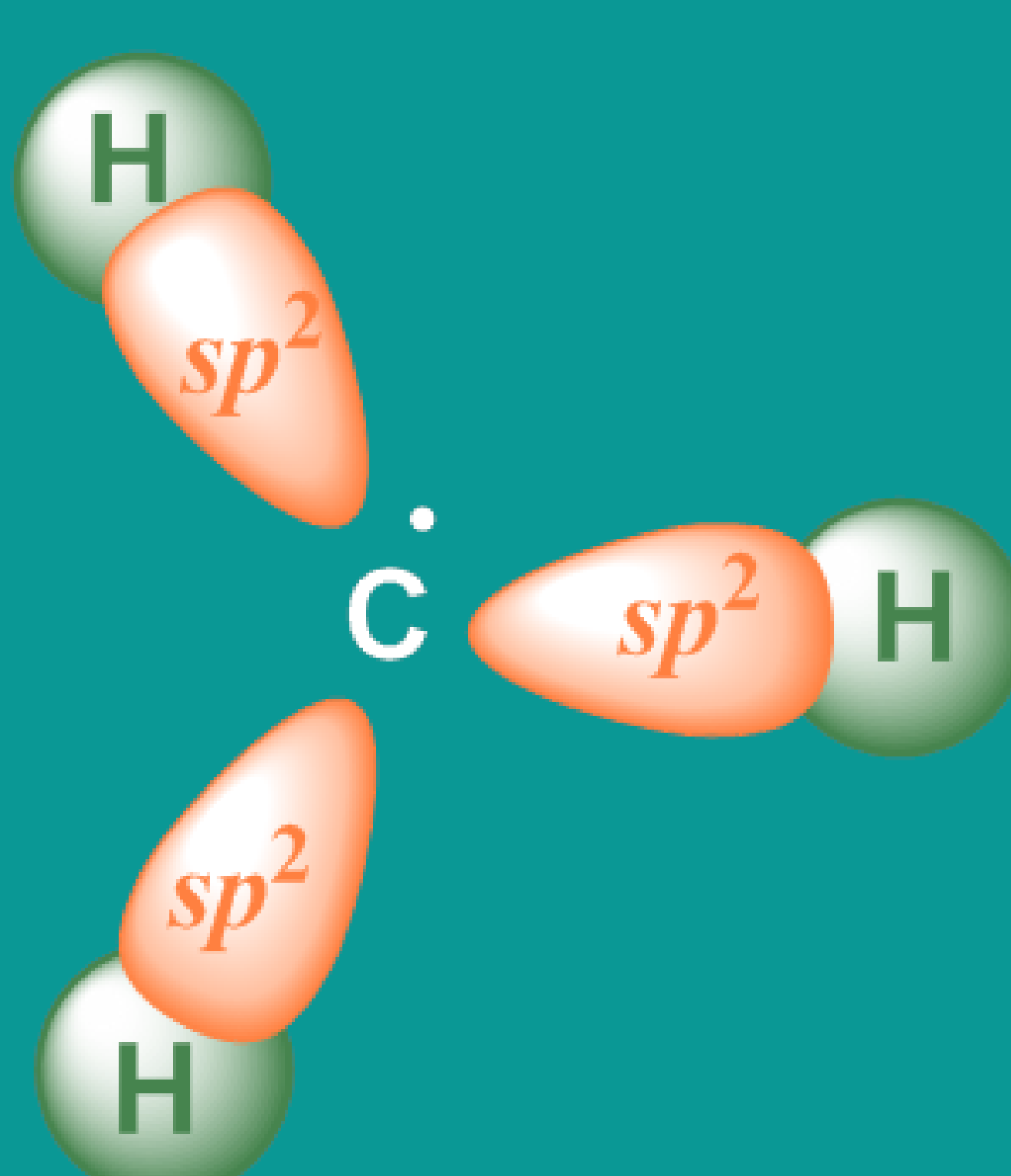
ESTRUCTURA



Los radicales libres pueden ser considerados como especies planas, bien porque posean una hibridación sp^2 en su carbono radicalario, con el electrón desapareado en el orbital p sin hibridar.

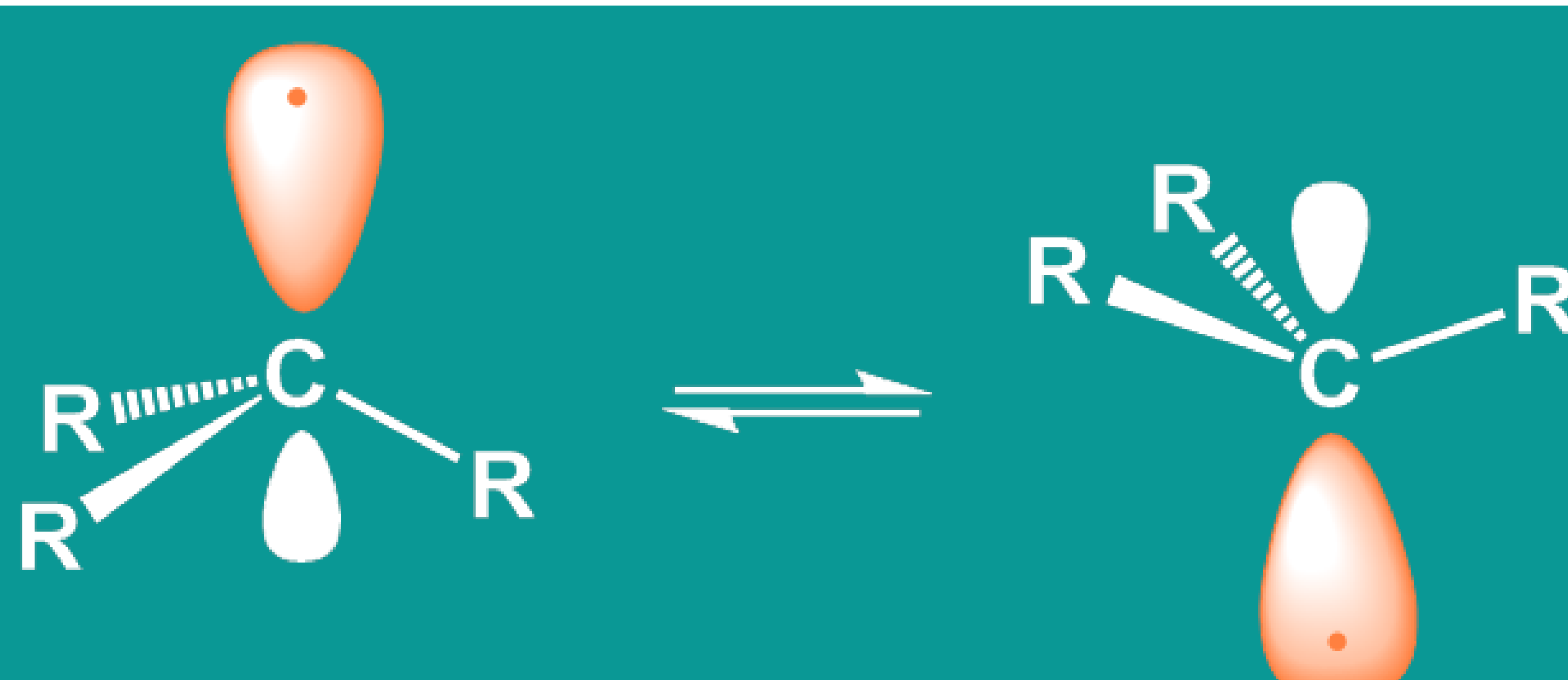


Vista lateral



Vista desde arriba

o bien porque posean hibridación sp^3 y, por consiguiente estructura piramidal, pero en un rápido equilibrio entre dos estructuras equivalentes.



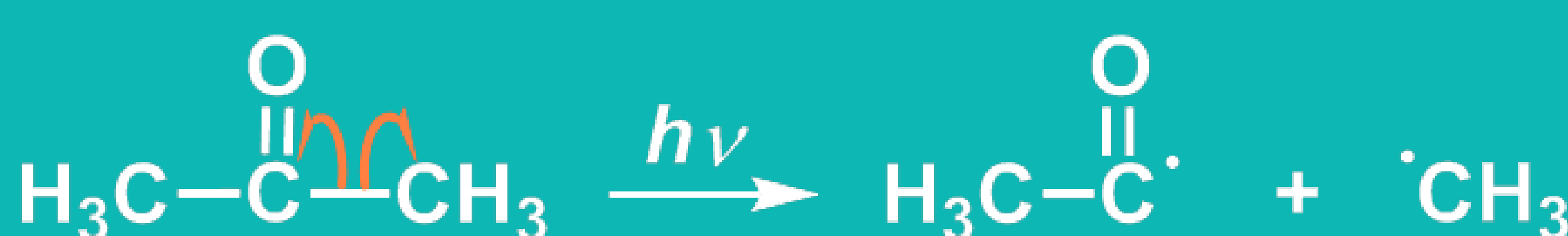
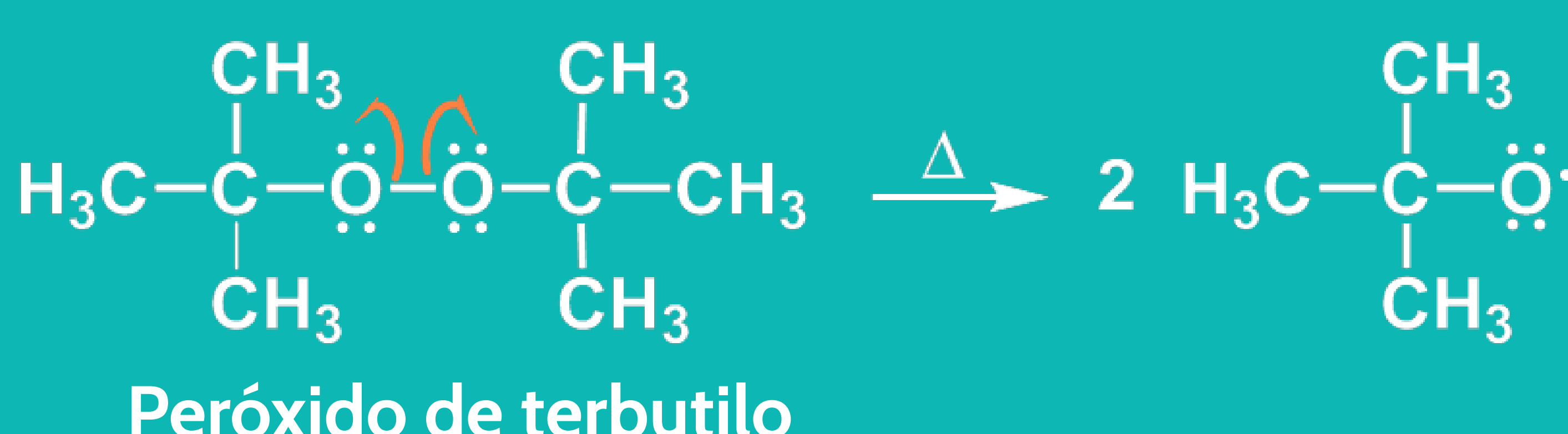
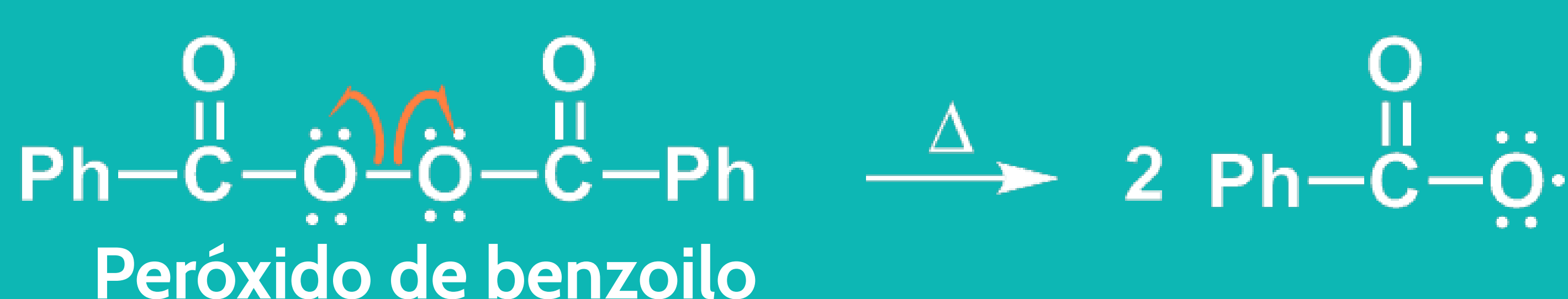
Cuando en el átomo de carbono radicalario existe un doble enlace (intermedios vinílicos) se mantiene la hibridación sp^2 de ese átomo de carbono.

B

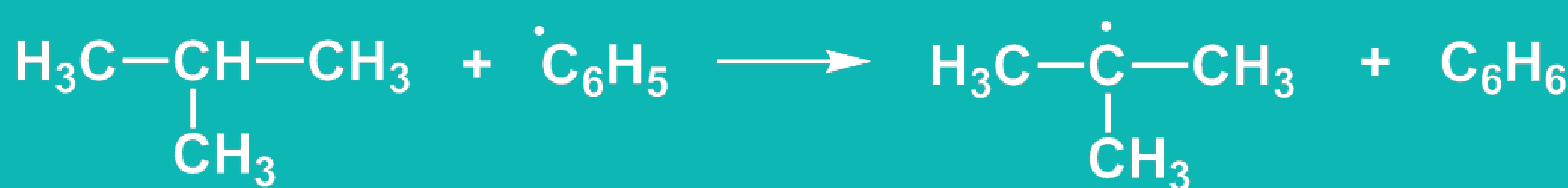
FORMACIÓN



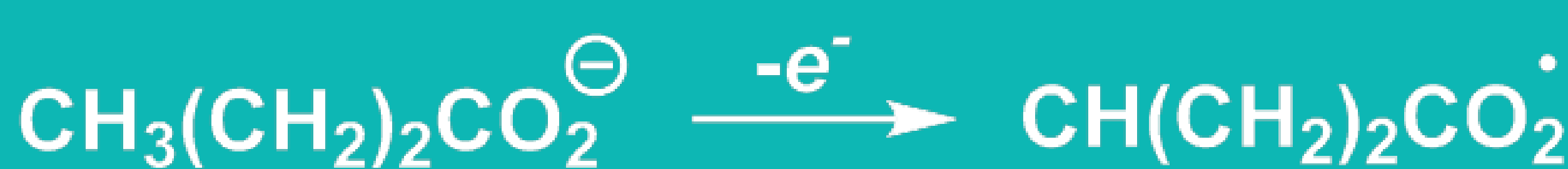
Homólisis térmica o fotólisis



Colisión con otros radicales



Procesos redox



RADICALES LIBRES: ESTABILIDAD



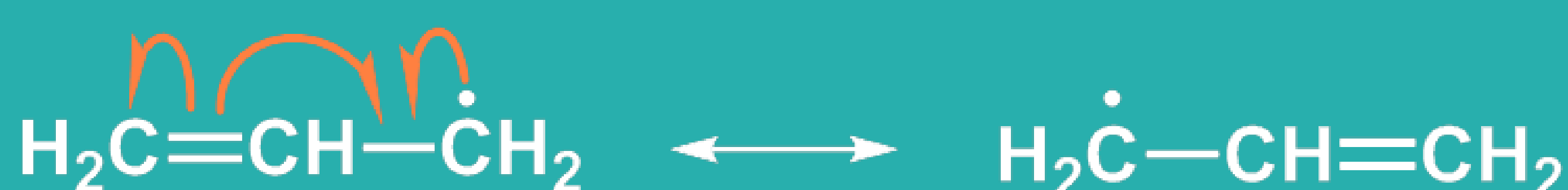
ESTABILIDAD



Los radicales son especies muy energéticas, muy reactivas e inestables. La estabilidad va a depender del grado de dispersión del electrón impar.

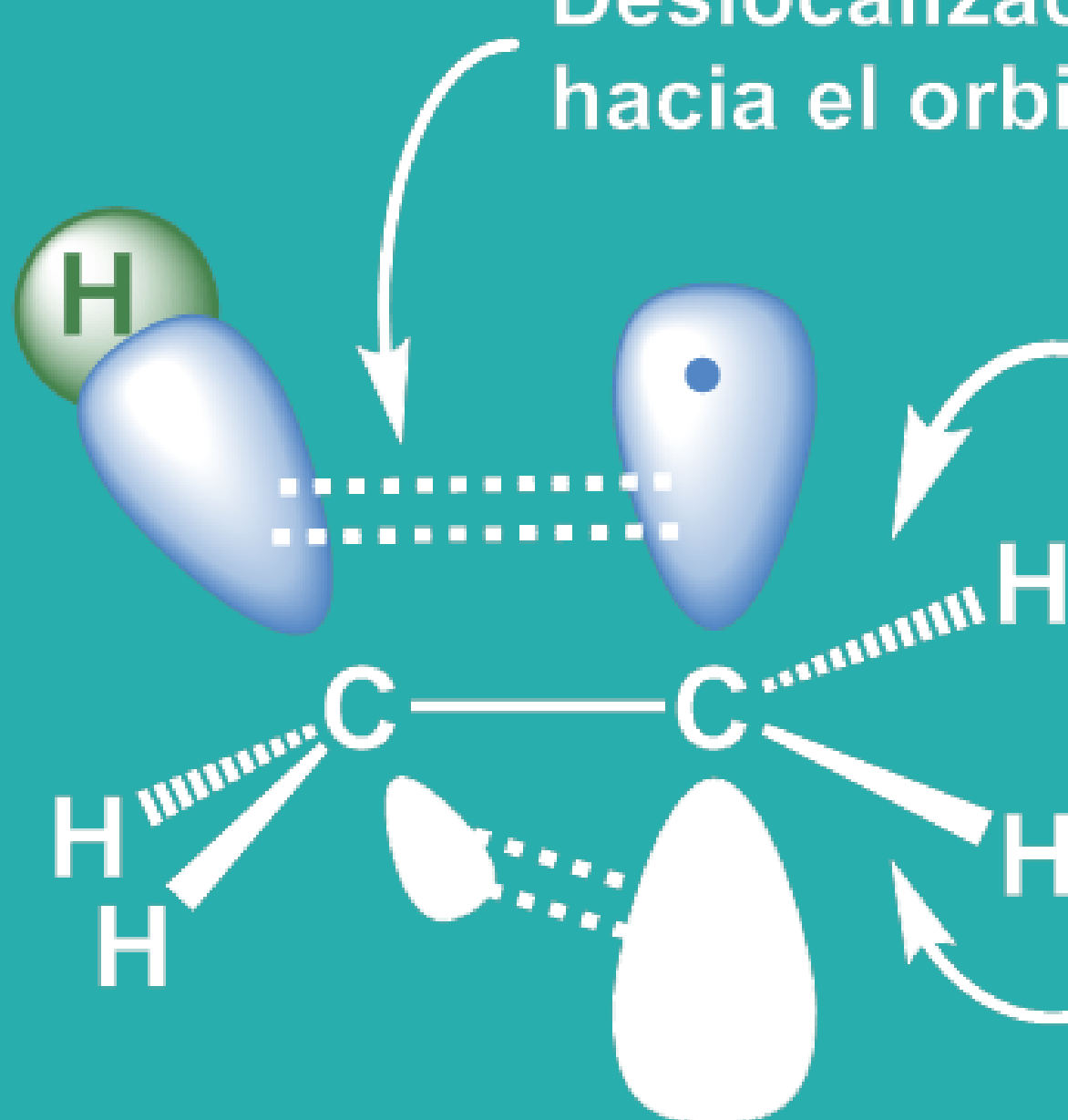
Posibilidades de deslocalización del electrón impar:

- Por resonancia con restos insaturados



- Por hiperconjugación

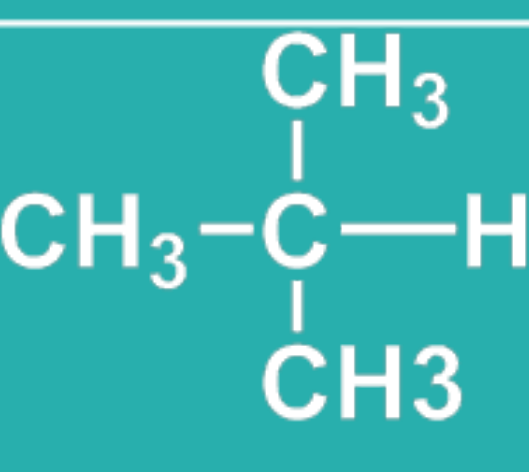
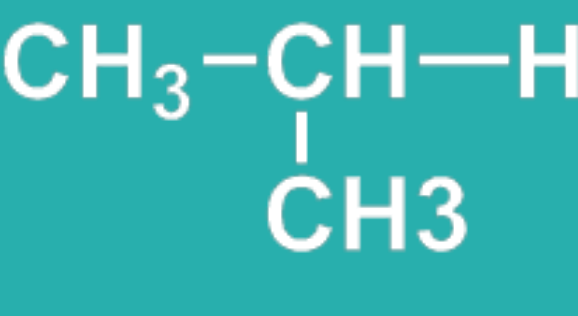
Deslocalización de los electrones desde un enlace C-H adyacente hacia el orbital 2p parcialmente vacío del carbono radicalario



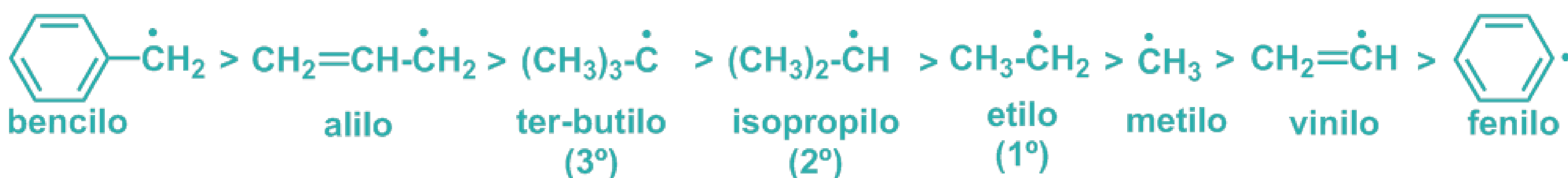
Los orbitales de estos enlaces C-H son perpendiculares al orbital 2p parcialmente ocupado del carbono radicalario. Los electrones que están en estos orbitales no pueden fluir hacia el orbital 2p parcialmente ocupado y no pueden participar en la hiperconjugación

Radical etilo

La estabilidad relativa de los radicales carbonados se establece en función de la energía de disociación de enlace (energía para generar un átomo de hidrógeno radical y un carbono radical)

HIDROCARBURO (ácido)	Energía de disociación (Kcal/mol [KJ/mol])
 -CH ₂ -H	85 [356]
CH ₂ =CH-CH ₂ -H	87 [364]
 -H	92 [385]
 -H	95 [397]
CH ₃ -CH ₂ -H	98 [410]
CH ₃ -H	104 [435]
CH ₂ =CH-H	108 [452]
 -H	110 [460]

Orden de estabilidad de radicales libres carbonados



CARBENOS: ESTRUCTURA Y FORMACIÓN



Un **carbeno** es una especie reactiva con un **átomo de carbono** que **posee dos ligandos** y **está rodeado de seis electrones** y **no tiene carga formal**.

- Es altamente **electrón deficiente**, a pesar de su neutralidad, debido a que le faltan dos electrones para tener el octeto necesario para la configuración de los gases nobles.

A

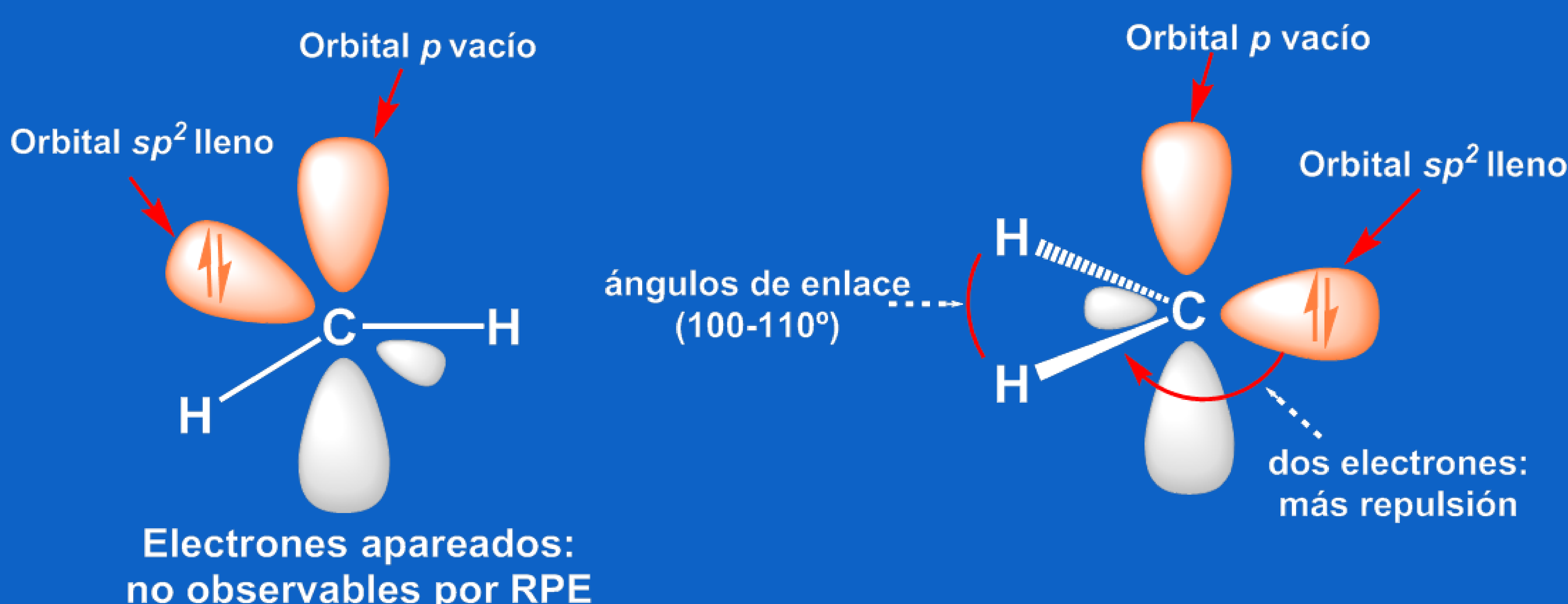
ESTRUCTURA



Un átomo de carbono con dos enlaces sigma tiene una **geometría digonal**. Además hay dos electrones no enlazantes. Dependiendo del estado de espín de estos dos electrones encontramos dos tipos de carbenos:

1 Carbeno singulete

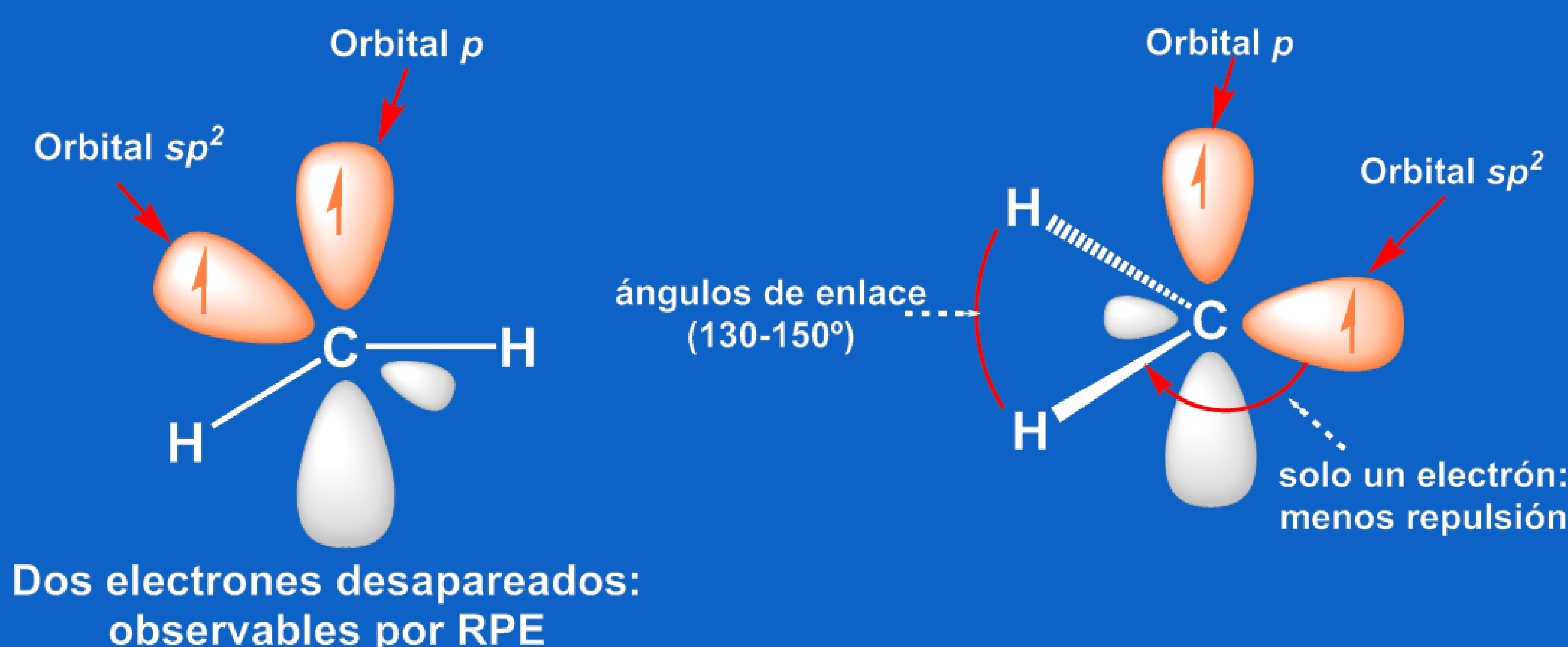
Tiene el par de electrones apareados en un orbital sp^2 y un orbital p vacío



El orbital p vacío es **electrófilico** y el par de electrones apareados es **nucleofílico**.

2 Carbeno triplete

Tiene dos electrones desapareados, uno en un orbital sp^2 y el otro en un orbital p .

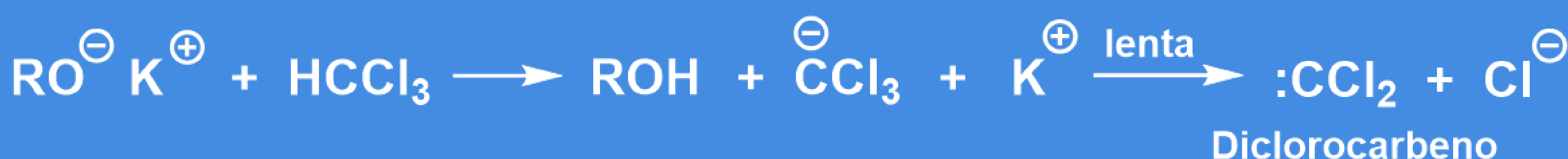


B

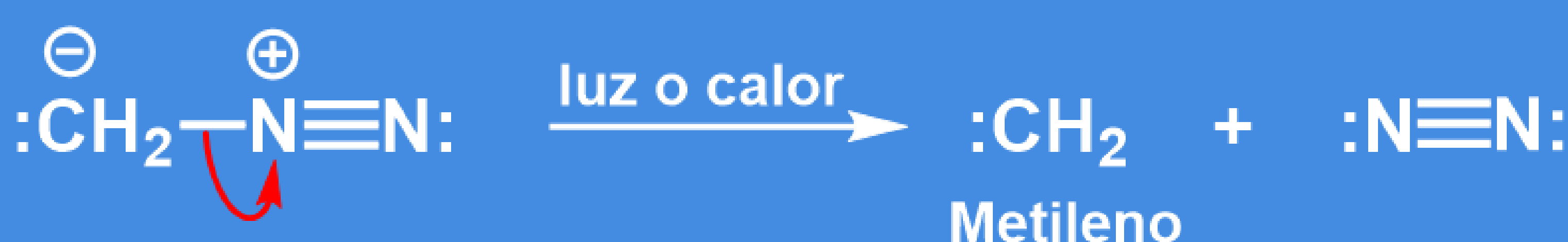
FORMACIÓN



Procesos de α -eliminación



Por termolisis o fotolisis





UNIVERSIDAD
DE BURGOS



M^a Teresa Rodríguez Rodríguez (mtrod@ubu.es)
<https://infografiasquimicaorganica.wordpress.com>